材料化学分析实用手册

陶美娟　梅坛　编

Material Chemical Analysis Practical Manual



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

材料化学分析

实用手册

陶美娟　梅　坛　编
鄢国强　　　　主审

机 械 工 业 出 版 社

本书以现行的标准资料为依据，给出了企业常用材料的化学分析方法，主要内容包括：实验室用水的要求及溶液的配制、钢铁及铁合金的分析方法、非铁金属及其合金的分析方法、高温合金的化学分析方法、表面处理溶液的化学分析方法、分析结果的数据处理、化验室安全知识。本书还附有材料化学分析经常用到的一些资料和数据。

本书主要供机械、冶金等行业化学分析工作者使用，也可作为化验人员技术资格培训、职业技能鉴定培训的参考资料，还可供科研单位、大中专院校分析化学专业师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

材料化学分析实用手册/陶美娟，梅坛编. —北京：机械工业出版社，2015.12

ISBN 978-7-111-52079-5

Ⅰ.①材… Ⅱ.①陶… ②梅… Ⅲ.①材料科学－应用化学－化学分析－技术手册 Ⅳ.①TB3－62

中国版本图书馆CIP数据核字（2015）第266675号

机械工业出版社（北京市百万庄大街22号 邮政编码100037）
策划编辑：王华庆 责任编辑：王华庆
版式设计：霍永明 责任校对：刘怡丹
封面设计：张 静 责任印制：李 洋
北京圣夫亚美印刷有限公司印刷
2016年1月第1版第1次印刷
169mm×239mm·31印张·2插页·693千字
0001—3000册
标准书号：ISBN 978-7-111-52079-5
定价：79.80元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务	网络服务
服务咨询热线：010-88361066	机工官网：www.cmpbook.com
读者购书热线：010-68326294	机工官博：weibo.com/cmp1952
010-88379203	金书网：www.golden-book.com
封面无防伪标均为盗版	教育服务网：www.cmpedu.com

前　言

分析化学是保证和提高材料质量的重要手段，也是开发新材料的基础技术，许多科学研究项目和工农业生产中的技术改造都离不开分析化学。随着我国产业结构调整的进一步深化，社会对质量、安全、健康的要求日益提高，对材料分析技术也提出了更高的要求。

上海材料研究所是全国较早开展理化检测的单位之一，在国内外同行中有着较高的声誉，在为社会提供大量理化检测服务的基础上，率先系统地提出了材料检测方法，涌现出了一批具有较高学术造诣的分析化学专家和具有丰富经验的化学分析工作者。为满足广大材料化学分析工作者日常分析的需要，作者运用在上海材料研究所工作多年的实践经验，结合国家现行的最新标准，编写了本书。

本书从材料化学分析的基础知识入手，着重介绍了生产中常见金属材料和表面处理溶液的化学分析方法，并给出了材料化学分析常用到的一些资料和数据。本书内容涉及的材料有钢铁及铁合金、非铁金属及其合金、表面处理溶液等，包括了常规化学分析方法、光谱分析方法、电化学分析方法等，测定范围涉及主量组分到痕量组分。本书以实用性为宗旨，在重点介绍标准分析方法的同时，也介绍了一些实用分析方法和快速分析方法，供不同需要的读者选用。

本书由上海材料研究所陶美娟教授级高级工程师和梅坛工程师编写，由上海科学院鄢国强教授级高级工程师主审。上海材料研究所陈忠颖工程师、朱文中工程师编写了本书第三章中的部分内容，郭颖、洪佳、游武迪在资料整理及书稿校核等方面做了大量工作，在此一并表示衷心的感谢。

在本书的编写过程中，参考了相关文献资料，在此向这些文献资料的作者表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中难免存在错误和不足之处，敬请广大读者批评指正。

编　者

目　录

前言

第一章　实验室用水的要求及溶液的配制 ······ 1
第一节　实验室用水的要求 ······ 1
一、规格及技术指标 ······ 1
二、制备方法 ······ 2
三、试验方法 ······ 2
四、纯水的合理选用 ······ 3
第二节　溶液含量的表示方法 ······ 3
一、比例含量 ······ 3
二、百分含量 ······ 4
三、物质的量浓度 ······ 4
四、滴定度 ······ 5
五、质量浓度（质量密度或密度） ······ 5
第三节　溶液的配制及计算 ······ 6
一、体积比含量溶液的配制及计算 ······ 6
二、质量体积分数溶液的配制及计算 ······ 6
三、物质的量浓度溶液的配制及计算 ······ 7
四、滴定度溶液的配制及计算 ······ 10
五、物质的量浓度与滴定度的相互换算 ······ 12
第四节　标准溶液的配制及应用 ······ 12
一、配制标准溶液的一般方法及规定 ······ 13
二、标准溶液的有效期 ······ 15
三、常用标准溶液的配制与标定方法 ······ 16
第五节　缓冲溶液的配制及应用 ······ 24
一、缓冲溶液及其应用 ······ 24
二、缓冲溶液 pH 值的计算 ······ 25
三、常用缓冲溶液的配制 ······ 25
四、pH 标准溶液 ······ 26

第二章　钢铁及铁合金的分析方法 …… 28
第一节　冶金产品化学分析方法的一般规定 …… 28
第二节　钢铁的化学分析方法 …… 29
一、碳的测定 …… 29
二、硫的测定 …… 35
三、氧的测定 …… 39
四、氢的测定 …… 41
五、磷的测定 …… 42
六、硅的测定 …… 47
七、锰的测定 …… 52
八、铬的测定 …… 57
九、钒的测定 …… 62
十、镍的测定 …… 68
十一、钛的测定 …… 75
十二、铜的测定 …… 78
十三、钼的测定 …… 83
十四、钨的测定 …… 88
十五、钴的测定 …… 92
十六、铝的测定 …… 96
十七、稀土总量的测定 …… 102
十八、铌的测定 …… 107
十九、硼的测定 …… 110
二十、砷的测定 …… 117
二十一、镁的测定 …… 120
二十二、氮的测定 …… 122
二十三、铁的测定 …… 124
二十四、系统快速分析方法 …… 127
第三节　钢铁的光谱分析方法 …… 131
一、碳素钢和中低合金钢、不锈钢火花源原子发射光谱分析 …… 131
二、ICP-AES 法测定碳素钢、低合金钢中多元素含量 …… 136
三、火焰原子吸收光谱法测定锰含量 …… 139
四、氢化物发生-原子荧光光谱法测定锑含量 …… 140
第四节　铁合金的化学分析方法 …… 142
一、硅铁合金中硅、磷的测定 …… 142
二、钛铁合金中钛、铝的测定 …… 144
三、锰铁合金中锰、磷的测定 …… 147

四、铬铁合金中铬、磷的测定 …… 149
五、钼铁合金中钼、锰的测定 …… 151
六、钨铁合金中钨、磷的测定 …… 152
七、硅钙钡合金（孕育剂）中钙、钡、硅的测定 …… 154
第五节 铁合金的光谱分析方法 …… 156
一、火焰原子吸收光谱法测定硅铁中铝元素的含量 …… 156
二、火焰原子吸收光谱法测定硅铁中钙元素的含量 …… 159
三、ICP-AES 法测定硅铁中铝、钙、锰、铬、钛、铜、磷和镍的含量 …… 160
四、火焰原子吸收光谱法测定钛铁、钼铁中铜元素的含量 …… 162
五、火焰原子吸收光谱法测定钨铁中铜元素的含量 …… 164
六、火焰原子吸收光谱法测定钨铁中锰元素的含量 …… 165
七、火焰原子吸收光谱法测定钒铁中锰元素的含量 …… 166
八、火焰原子吸收光谱法测定镍铁中钴元素的含量 …… 168
第三章 非铁金属及其合金的分析方法 …… 171
第一节 铜及铜合金的分析方法 …… 171
一、铜的测定 …… 171
二、磷的测定 …… 174
三、铅的测定 …… 179
四、锡的测定 …… 181
五、镍的测定 …… 185
六、铁的测定 …… 189
七、锌的测定 …… 191
八、锰的测定 …… 193
九、铝的测定 …… 195
十、硅的测定 …… 197
十一、火焰原子吸收光谱法测定铜及铜合金中铅、锌、铁、镁、镉、钴、镍、锰的含量 …… 200
十二、ICP-AES 法测定铜和铜合金中银、铋、锑、砷、铁、镍等元素的含量 …… 202
第二节 铝及铝合金的分析方法 …… 207
一、硅的测定 …… 207
二、铜的测定 …… 210
三、铁的测定 …… 212
四、锰的测定 …… 213
五、镁的测定 …… 215

六、镍的测定 …… 217
七、钛的测定 …… 218
八、锌的测定 …… 220
九、火焰原子吸收光谱法测定铝及铝合金中铜、铁、镉、铅、锰、锌、镍、镁的含量 …… 221
十、ICP-AES 法测定铝及铝合金中铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒等元素的含量 …… 224
十一、铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法 …… 227
第三节 锌及锌合金的分析方法 …… 230
一、铝的测定 …… 230
二、铜的测定 …… 232
三、镁的测定 …… 233
四、铁的测定 …… 235
五、火焰原子吸收光谱法测定锌及锌合金中铅、镉、铜、铁、镍、锑、镁的含量 …… 236
六、ICP-AES 法测定锌及锌合金中铅、镉、铁、铜、锡等元素的含量 …… 239
第四节 锡、铅及其合金的分析方法 …… 241
一、锡的测定 …… 241
二、铅的测定 …… 243
三、锑的测定 …… 244
四、铜的测定 …… 245
五、砷的测定 …… 247
六、铝的测定 …… 248
七、ICP-AES 法测定铅、锡及其合金中铜、铁、镉、银、金、砷、锌、铝、铋和磷的含量 …… 249
第五节 钛及钛合金的分析方法 …… 251
一、铝的测定 …… 252
二、钒的测定 …… 256
三、铬的测定 …… 258
四、钼的测定 …… 260
五、锡的测定 …… 262
六、铜的测定 …… 263
七、锰的测定 …… 265
八、铁的测定 …… 266
九、锆的测定 …… 268
十、硅的测定 …… 271

十一、硼的测定 …… 272
十二、铈的测定 …… 274
十三、钇的测定 …… 275
十四、ICP-AES 法测定钛及钛合金中铝、铬、铜、锰、钼、镍、锡的含量 …… 276
第六节 镁及镁合金的分析方法 …… 278
一、铝的测定 …… 278
二、锡的测定 …… 285
三、锂的测定 …… 287
四、锰的测定 …… 289
五、银的测定 …… 292
六、锆的测定 …… 293
七、稀土总量的测定 …… 297
八、铈的测定 …… 298
九、铁的测定 …… 299
十、硅的测定 …… 301
十一、铍的测定 …… 303
十二、铜的测定 …… 305
十三、铅的测定 …… 308
十四、镍的测定 …… 309
十五、锌的测定 …… 311
十六、钾和钠的测定 …… 316
十七、氯的测定 …… 317
十八、钛的测定 …… 318
十九、火焰原子吸收光谱法测定镁及镁合金中铜、铁、锰、锌、镍、钙的含量 …… 319
二十、ICP-AES 法测定镁及镁合金中元素的含量 …… 320
二十一、光电直读原子发射光谱分析方法测定镁及镁合金中元素的含量 …… 322
第七节 镍及镍基合金粉分析方法 …… 324
一、铁的测定 …… 325
二、铝的测定 …… 328
三、硅的测定 …… 331
四、磷的测定 …… 334
五、硼的测定 …… 336
六、铬的测定 …… 339

七、锰的测定 …… 340
八、钴的测定 …… 341
九、铜的测定 …… 343
十、钼的测定 …… 346
十一、钨的测定 …… 347
十二、火焰原子吸收光谱法测定镍中镉、钴、铜、锰、铅、锌的含量 …… 349
十三、电热原子吸收光谱法测定镍中砷、锑、铋、锡、铅的含量 …… 351
十四、ICP-AES 法测定镍基合金中铝、硼、钙、铜、铁、镁、锰、铌、磷、钽、锡、钛、钨、钒、锆的含量 …… 353
十五、发射光谱法测定镍中砷、镉、铅、锌、锑、铋、锡、钴、铜、锰、镁、硅、铝、铁的含量 …… 356
第四章　高温合金的化学分析方法 …… 358
一、磷含量的测定 …… 358
二、硅含量的测定 …… 362
三、锰含量的测定 …… 366
四、铬含量的测定 …… 371
五、钒含量的测定 …… 375
六、钛含量的测定 …… 377
七、铝含量的测定 …… 379
八、钼含量的测定 …… 383
九、镍含量的测定 …… 388
十、钴含量的测定 …… 391
十一、铜含量的测定 …… 395
十二、铁含量的测定 …… 397
十三、钨含量的测定 …… 401
十四、铌含量的测定 …… 405
十五、钽含量的测定 …… 407
十六、锆含量的测定 …… 409
十七、稀土含量的测定 …… 412
十八、硼含量的测定 …… 420
第五章　表面处理溶液的化学分析方法 …… 422
第一节　预处理溶液的化学分析方法 …… 422
一、脱脂溶液中氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠的测定 …… 422
二、脱脂溶液中硅酸钠的测定 …… 424
三、酸洗溶液中硫酸或盐酸的测定 …… 424

四、酸洗溶液中氯化物的测定 …… 425
第二节 镀液的化学分析方法 …… 425
一、化学镀镍溶液中次磷酸钠的测定 …… 425
二、化学镀镍溶液中亚磷酸钠的测定 …… 426
三、化学镀镍溶液中硫酸镍的测定 …… 427
四、酸性镀铜溶液中铜和硫酸的测定 …… 428
五、酸性镀铜溶液中铁的测定 …… 429
六、酸性镀铜溶液中氯离子的测定 …… 429
七、酸性镀锌溶液中锌的测定 …… 429
八、酸性镀锌溶液中硫酸根的测定 …… 430
九、酸性镀锌溶液中氯化物的测定 …… 430
十、镀铬溶液中六价铬及三价铬的测定 …… 431
十一、镀铬溶液中硫酸的测定 …… 432
第三节 钢铁氧化液及磷化液的化学分析方法 …… 432
一、氧化液中氢氧化钠和碳酸钠的测定 …… 432
二、氧化液中亚硝酸钠的测定 …… 433
三、磷化液中游离酸度和总酸度的测定 …… 434
四、磷化液中磷的测定 …… 435
五、磷化液中亚铁离子的测定 …… 435
六、磷化液中锰的测定 …… 435
七、磷化液中锌的测定 …… 436
第六章 分析结果的数据处理 …… 437
第一节 误差的基本知识 …… 437
一、测量基本术语及其概念 …… 437
二、准确度与误差 …… 439
三、精密度与偏差 …… 440
四、正确度、精密度与准确度的关系 …… 442
第二节 数据处理 …… 442
一、有效数字 …… 442
二、有效数字的运算规则 …… 444
三、分析结果的处理 …… 445
第三节 分析结果与测量不确定度 …… 447
第七章 化验室安全知识 …… 451
第一节 化验室的安全操作常识 …… 451
一、概述 …… 451

二、化验室安全守则 …… 451
第二节　贵重器皿的安全使用规则 …… 453
一、铂器皿 …… 453
二、银器皿 …… 453
三、石英器皿 …… 454
四、瓷器皿及刚玉器皿 …… 454
附录 …… 456
附录 A　常用金属材料分析方法标准目录 …… 456
附录 B　指示剂 …… 467
附录 C　微溶化合物的溶度积（18～25℃，$I=0$） …… 469
附录 D　元素的相对原子质量和常见化合物的相对分子质量 …… 471
附录 E　络合物的稳定常数（18～25℃） …… 474
附录 F　标准电极电势（18～25℃） …… 480
参考文献 …… 484

第一章

实验室用水的要求及溶液的配制

第一节　实验室用水的要求

一、规格及技术指标

分析化学试验对水的质量要求较高，既不能直接使用自来水或其他天然水，也不应全部使用高纯水，而应根据实际工作需要合理地选用不同级别的水。分析实验室用水的级别及主要技术指标见表 1-1。

表 1-1　分析实验室用水的级别及主要技术指标

指 标 名 称	一　级	二　级	三　级
pH 值范围（25℃）	—	—	5.0～7.5
电导率（25℃）/（mS/m）	≤0.01	≤0.10	≤0.50
可氧化物质含量（以 O 计）/（mg/L）	—	<0.08	<0.4
吸光度（254nm，1cm 光程）	≤0.001	≤0.01	—
蒸发残渣（105±2℃）/（mg/L）	—	≤1.0	≤2.0
可溶性硅（以 SiO_2 计）/（mg/L）	<0.01	<0.02	

注：1. 由于在一级水、二级水的纯度下，难于测定其真实的 pH 值，因此，对其 pH 值范围不做规定。
2. 由于在一级水的纯度下，难于测定其可氧化物质和蒸发残渣，因此，对其限量不做规定，可用其他条件和制备方法来保证一级水的质量。

表 1-1 中所列的技术指标可满足通常的各种分析试验的要求。在实际工作中，若有的试验对水还有特殊的要求，则还要检验有关的项目。

电导率是纯水质量的综合指标。一级水和二级水的电导率必须“在线”（即将测量电极安装在制水设备的出水管道内）测量。在纯水储存和与空气接触过程中，容器材料中可溶解成分的引入和吸收空气中的 CO_2 等杂质，都会引起电导率的改变。水越纯，其影响越显著，一级水必须临用前制备，不宜存放。在实际工作中人们往往习惯于用电阻率衡量水的纯度。若以电阻率来衡量水的纯度，则上述一、二、三级水的电阻率应分别大于或等于 10MΩ·cm、1MΩ·cm、0.2MΩ·cm。

二、制备方法

（1）一级水　可用二级水经过石英设备蒸馏或离子交换混合床处理后，再经 0.2μm 微孔膜过滤来制取。一级水主要用于有严格要求的分析试验，包括对微粒有要求的试验，如高效液相色谱分析用水。

（2）二级水　可用多次蒸馏或离子交换等方法制取。二级水主要用于无机痕量分析试验，如原子吸收光谱分析、电化学分析等。

（3）三级水　可用蒸馏、去离子（离子交换及电渗析法）或反渗透等方法制取。三级水用于一般化学分析试验。

制备分析实验室用水的原水应当是饮用水或其他适当纯度的水。

三级水是最普遍使用的纯水，一是直接用于某些试验，二是用于制备二级水乃至一级水。纯水过去多采用蒸馏（用铜质或玻璃蒸馏装置）的方法制备，故通常称为蒸馏水。为节约能源和减少污染，目前多改用离子交换法、电渗析法或反渗透法制备纯水。

蒸馏法设备成本低、操作简单，但能耗高、产率低，且只能除掉水中非挥发性杂质。

离子交换法去离子效果好，但不能除掉水中非离子型杂质，从而使去离子水中常含有微量的有机物和有机物离子。

电渗析法是指在直流电场的作用下，利用阴、阳离子交换膜对原水中存在的阴、阳离子选择性渗透的性质除去离子型杂质。与离子交换法相似，电渗析法也不能除掉非离子型杂质，但电渗析器的使用周期比离子交换柱长，再生处理比离子交换柱简单。好的电渗析器所制备的纯水的电阻率可达 0.20～0.30MΩ·cm，相当于三级水的质量水平。

三、试验方法

1. 测定 pH 值

除有规定外，水的 pH 值应以玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，用 pH 计进行测定。应定期对 pH 计进行检定，使其精密度和准确度符合要求。

量取 100mL 水样，按 GB/T 9724—2007 的规定进行测定。

配置邻苯二甲酸盐标准缓冲溶液和磷酸盐标准缓冲溶液，用上述两种标准缓冲溶液校准 pH 计，用水冲洗电极，测定水样的 pH 值。

2. 测量电导率

测量电导率时应选用适于测定高纯水的电导率仪，其最小量程为 0.02μS/cm。测量一、二级水时，配备电极常数为 0.01～0.1cm^{-1}的电导池，进行在线测量；测量三级水时，配备电极常数为 0.1～1cm^{-1}的电导池，用烧杯接取约 400mL 水样，立即进行测定。

3. 去除可氧化物质

量取 1000mL 二级水注入烧杯中，加入 5.0mL 硫酸溶液（20%），混匀，然后量取 200mL 三级水注入烧杯中，加入 1.0mL 硫酸溶液（20%），混匀。在上述已酸化的试液

中分别加入 1.00mL 高锰酸钾标准滴定溶液 $\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.01mol/L\right]$，混匀，盖上表面皿，加热至沸并保持 5min，溶液的粉红色不得完全消失。

4. 测量吸光度

将水样分别注入 1cm 及 2cm 的吸收池中，于 254nm 处，以 1cm 吸收池中水样为参比，测定 2cm 吸收池中水样的吸光度。

5. 蒸发残渣

量取 1000mL 二级水（三级水取 500mL），将水样分几次加入旋转蒸发器的蒸馏瓶中，于水浴上减压蒸发（避免蒸干）。待水样最后蒸至约 50mL 时，停止加热。将上述预浓集的水样转移至一个已于 105℃ ±2℃ 恒量的蒸发皿中，并用 5 ~ 10mL 水样分 2 次或 3 次冲洗蒸馏瓶，将洗液与预浓集水样合并于蒸发皿中，在水浴上蒸干，并在 105℃ ±2℃ 的电烘箱中干燥至恒量。

6. 去除可溶性硅

量取 520mL 一级水（二级水取 270mL），注入铂皿中，在防尘条件下，亚沸蒸发至约 20mL，停止加热，冷却至室温，加 1.0mL 钼酸铵溶液（50g/L），摇匀，放置 5min 后，加 1.0mL 草酸溶液（50g/L），摇匀，放置 1min 后，加 1.0mL 对甲氨基酚硫酸盐溶液（2g/L），摇匀，移入比色管中，稀释至 25mL，摇匀，于 60℃ 水浴中保温 10min。溶液所呈蓝色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液的制备方法是：取 0.50mL 二氧化硅标准溶液（0.01mg/mL），用水样稀释至 20mL 后，与同体积试液同时同样处理。

四、纯水的合理选用

分析试验中所用纯水来之不易，也较难于存放，要根据不同的情况选用适当级别的纯水。在保证试验要求的前提下，注意节约用水。

在定量化学分析试验中，主要使用三级水，有时需将三级水加热煮沸后使用，特殊情况下也使用二级水。仪器分析试验中主要使用二级水，有的试验还需使用一级水。

试验用水为去离子水，有两种规格，即以自来水为原水经电渗析器制备的电渗析水（其质量相当于三级水）和以电渗析水为原水再经离子交换树脂混合床提纯的离子交换水（其质量介于一级水和二级水之间）。鉴于制备过程，习惯称前一种水为“一次水”，称后一种水为“二次水”。

第二节 溶液含量的表示方法

在一定质量或一定体积的溶液中，所含溶质的量，称为该溶液的含量。表示溶液含量的方法有多种。

一、比例含量

1. 体积比含量（$v+V$）

体积比含量是指 v 体积液体溶质与 V 体积溶剂相混合时的含量。例如，日常分析

中常用的盐酸（1+3）溶液，即指1体积浓盐酸（密度为1.19g/mL）与3体积蒸馏水混合物。

2. 质量比含量（$w+W$）

质量比含量是指固体试剂相互混合时所表示的含量。例如，络合滴定分析中常用的钙指示剂-氯化钠指示剂（1+100），即表示1g钙指示剂与100g氯化钠指示剂的混合物。

二、百分含量

1. 质量分数

质量分数是以100g溶液中含有溶质的克数表示的含量，即

$$\text{质量分数}=\frac{\text{溶质克数}}{\text{溶液克数}}\times100\%$$

$$=\frac{\text{溶质克数}}{\text{溶质克数}+\text{溶剂克数}}\times100\%$$

用质量分数表示溶液含量的优点是不受温度影响，只表示溶液中溶质与溶剂的相对质量。这种表示方法在工厂化验室中很少采用，而主要用在工业生产上。市售试剂，一般都以质量分数表示。例如，68% HNO_3 溶液，表示在100g浓硝酸中，含有68g HNO_3和32g H_2O。

2. 体积分数

体积分数是以100mL溶液中含有液体溶质的毫升数表示的含量。例如，100mL 95%乙醇溶液，即表示含有纯乙醇95mL，水5mL。

3. 质量体积分数

质量体积分数是以100mL溶液中含有固体溶质的克数表示的含量，即

$$\text{质量体积分数}=\frac{\text{固体溶质质量(g)}}{\text{溶液体积(mL)}}\times100\%$$

例如，NaCl的5%溶液，即表示5g NaCl溶解于水，并用水稀释至100mL。这种表示溶液含量的方法在工厂化验室的日常化学分析中被广泛采用。

三、物质的量浓度

物质的量浓度（c_B）是指单位体积中所含溶质B的物质的量，即以B物质的物质的量 n_B 除以溶液体积 V。

$$c_B=\frac{n_B}{V}$$

式中 c_B——物质的量浓度（mol/L）；

n_B——B物质的物质的量（mol）；

V——溶液体积（L）。

应该注意，凡说到物质的量 n_B 时，必须用元素符号、化学式，或相应的粒子符号指明基本单元。当B为泛指基本单元，则标在右下方。当基本单元具体有所指时，应将代表基本单元的符号置于量的符号齐线的括号内。在表示含有物质的量的所有导出

量时，也应标出 B 的化学式，如 c_B、c（NaOH）、$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$等。

物质的量浓度，过去有两种习惯说法，即某物质的摩尔浓度（M）和某物质的当量浓度（N）。在国家标准 GB 3102.8—1993 中，将两者统一改为某物质的物质的量浓度（或简称某物质的浓度），符号为 c，单位为 mol/L，但必须注明具体的当量粒子。所谓当量粒子，是指粒子的分数，即物质的分数或原子的分数（分母即参加反应的化合价或离子价），用$\frac{1}{z}$表示。例如，过去说 B 物质的摩尔浓度 M 为 xM，应改为 B 物质的物质的量浓度 c_B 为 x mol/L，或 B 物质的浓度 c_B 为 x mol/L。当量浓度的名词已废除，过去说 B 物质的当量浓度 N 为 xN，应改为 B 物质的物质的量浓度为 x mol/L $\left(\frac{1}{z}\text{B 物质的基本单元}\right)$。具体来说，$H_2SO_4$ 溶液的当量浓度为 x N，应改为$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$为 x mol/L；HCl 溶液的当量浓度 x N，应改为 c（HCl）为 x mol/L 等。

四、滴定度

在日常分析中，采用滴定度（T）表示标准溶液的含量十分方便，所以滴定度得到了广泛的应用。滴定度通常有三种不同的表示方式，在符号 T 的右下角以不同的注脚来区别。

1）以每毫升溶液中含有滴定剂的克数表示，符号为 T_s。s 代表滴定剂的化学式。例如，$T_{NaCl}=0.0100$g/mL 的 NaCl 滴定溶液，即表示 1mL NaCl 溶液中含有 0.0100g 氯化钠。

2）以每毫升溶液相当于被测物质的克数表示，常用符号为 $T_{a/b}$。a 代表滴定剂的化学式，b 代表被测物质的化学式。例如，$T_{K_2Cr_2O_7/Fe}=0.005000$g/mL 的 $K_2Cr_2O_7$ 滴定溶液，即表示 1mL $K_2Cr_2O_7$ 滴定溶液相当于 0.005000g Fe。

3）固定称样量以每毫升溶液相当于被测物质的百分含量表示，一般用符号 T_g 表示。g 代表固定称样量的克数。例如，$T_{0.5}=0.20\%$ Cu 的硫代硫酸钠滴定溶液，即表示采用给定的分析方法测定样品中 Cu 含量时，固定称样量为 0.5000g，用硫代硫酸钠溶液滴定 Cu 时，1mL 滴定液相当于 0.20% Cu 含量。

采用滴定度进行分析操作，分析结果的计算特别简便。但标定滴定液浓度时，必须采用与待测物质含量相近、组成相似的标准物质进行标定，否则容易出现差错。

五、质量浓度（质量密度或密度）

质量浓度（m/V）是以单位体积溶液中所含溶质的质量表示的含量，常用单位为 g/L、mg/mL 或 μg/mL。例如，0.1mg Al^{3+}/mL 的溶液，即表示每毫升此溶液中含有 0.1mg Al^{3+}。吸光光度分析中用的标准溶液的含量，常用这种方法表示。

单位 μg/mL，即 mg/L，习惯上称为 ppm，但实际上两者是有差别的。ppm 是指百万分之几，基于溶液很稀，可以将 1mL 溶液看成为 1g，因此将 μg/mL 看作与 ppm 等同了。同样，ng/mL，即 μg/L，习惯上称为 ppb。由于国家标准中对它们未做明确规定，故应慎重使用。

第三节 溶液的配制及计算

在化学分析中，为了确定待测物质的含量，往往要经过一系列的操作。在操作过程中，要使用多种浓度不同的试剂溶液。例如，溶解试样的酸、碱溶液，显色剂溶液，沉淀剂溶液，掩蔽剂溶液等。这类溶液的配制准确度要求不高，关键是正确地计算出应该称量的溶质的质量，或者是应该量取的液体溶质的体积。

一、体积比含量溶液的配制及计算

欲配体积比含量为 $a+b$ 的溶液 V 毫升，应量取的溶质体积 $V_{质}$ 及溶剂体积 $V_{剂}$ 的计算公式为

$$V_{质}=\frac{a}{a+b}V \tag{1-1}$$

$$V_{剂}=V-V_{质} \tag{1-2}$$

例 1 欲配制 H_2SO_4（1＋4）溶液 250mL，应如何操作？

解 将已知数据代入式（1-1）和式（1-2）计算

$$V_{质}=\frac{a}{a+b}V=\frac{1}{1+4}\times 250\text{mL}=50\text{mL}$$

$$V_{剂}=V-V_{质}=250\text{mL}-50\text{mL}=200\text{mL}$$

配法：量取浓硫酸 50mL，在搅拌下缓慢地倒入 200mL 水中，混匀。很显然，这种溶液的配制未考虑液体之间非加合性引起的误差。

二、质量体积分数溶液的配制及计算

（1）用固体溶质配制 计算公式为

$$m=Vx\% \tag{1-3}$$

式中 m——应称取的固体溶质的质量（g）；

V——欲配制溶液的体积（mL）；

$x\%$——欲配制溶液的含量。

例 2 配制 15% KI 溶液 150mL，应如何操作？

解 将已知数据代入式（1-3）计算：

$$m=Vx\%=150\text{mL}\times 15\%\ \text{g/mL}=22.5\text{g}$$

配法：称取 KI 22.5g，溶于水中，然后用水稀释至 150mL，混匀，存放在棕色试剂瓶中备用。

（2）用液体溶质配制 采用液体溶质配制溶液，既可称其质量也可量取其体积，由于后者方便易行，化验室常用量取液体体积的方法配制。计算公式为

$$v=\frac{Vx\%}{\rho_0 x_0\%} \tag{1-4}$$

式中 v——应量取的液体溶质的体积（mL）；

ρ_0——液体溶质的密度（g/mL）；

$x_0\%$——液体溶质的质量分数；

V——欲配制溶液的体积（mL）；

$x\%$——欲配制溶液的质量体积分数。

例 3　采用 70% 的 HNO_3 配制质量体积分数为 10% 的溶液 1000mL，应如何操作？

解　70% HNO_3 溶液的密度 $\rho_0 = 1.42g/cm^3$，将已知数据代入式（1-4）计算：

$$v = \frac{Vx\%}{\rho_0 x_0\%} = \frac{1000 \times 10\%}{1.42 \times 70\%}(\text{mL}) = 100.6\text{mL}$$

配法：量取 101mL 浓 HNO_3 溶液，用水稀释至 1000mL，混匀即成。

三、物质的量浓度溶液的配制及计算

1. 摩尔质量（M_B）的计算

（1）摩尔质量的定义　根据 GB 3102.8—1993 规定，质量 m 除以物质的量 n，称为摩尔质量 M，即

$$M = \frac{m}{n}$$

摩尔质量的 SI 单位为 kg/mol，在分析化学中常用 g/mol。

可以看出，摩尔质量是一个包含物质的量 n_B 的导出量。因此，在用到摩尔质量这个量时，必须指明基本单元。对于同一物质，选定的基本单元不同，其摩尔质量也不同。

（2）摩尔质量的计算　计算摩尔质量的关键是确定基本单元，基本单元确定之后，摩尔质量是很容易求得的。当采用 g/mol 作为摩尔质量单位时，任何物质的摩尔质量等于选定基本单元 B 的相对粒子质量 B_r，即

$$M_B = B_r$$

当基本单元 B 是原子时，则 B_r 就是相对原子质量 A_r；当 B 是分子时，则 B_r 就是相对分子质量 M_r，依此类推。例如：

基本单元 H^+ 的摩尔质量 $M(H^+) = 1.008g/mol$。

基本单元 NaOH 的摩尔质量 $M(NaOH) = 40.00g/mol$。

基本单元 H_2SO_4 的摩尔质量 $M(H_2SO_4) = 98.08g/mol$。

基本单元 $\frac{1}{2}H_2SO_4$ 的摩尔质量 $M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 49.04g/mol$。

基本单元 $KMnO_4$ 的摩尔质量 $M(KMnO_4) = 158.03g/mol$。

基本单元 $\frac{1}{5}KMnO_4$ 的摩尔质量 $M\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) = 31.61g/mol$。

基本单元 $K_2Cr_2O_7$ 的摩尔质量 $M(K_2Cr_2O_7) = 294.18g/mol$。

基本单元 $\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$ 的摩尔质量 $M\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = 49.03g/mol$。

可见，对于同一物质，选定的基本单元不同，其摩尔质量也不同。实验室常用物质的摩尔质量 M_B 见表 1-2。表 1-2 中的 M_B 是按“等物质的量规则”，以习惯和简便为原则确定基本单元进行计算的，使用时应注意。

等物质的量规则是一条很重要的法则，它是滴定分析的理论基础。

表 1-2 常用物质的摩尔质量（M_B）

名　称	基本单元	相对分子质量	M_B/(g/mol)	化学反应式
盐酸	HCl	36.46	36.46	$HCl + OH^- = H_2O + Cl^-$
硫酸	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	98.08	49.04	$H_2SO_4 + 2OH^- = 2H_2O + SO_4^{2-}$
草酸	$\frac{1}{2}H_2C_2O_4$	90.04	45.02	$H_2C_2O_4 + 2OH^- = 2H_2O + C_2O_4^{2-}$
邻苯二甲酸氢钾	$KHC_8H_4O_4$	204.21	204.21	$KHC_8H_4O_4 + NaOH = KNaC_8H_4O_4 + H_2O$
氢氧化钠	NaOH	40.00	40.00	$NaOH + H^+ = H_2O + Na^+$
碳酸钠	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	105.99	53.00	$Na_2CO_3 + 2H^+ = H_2O + CO_2\uparrow + 2Na^+$
高锰酸钾	$\frac{1}{5}KMnO_4$	158.03	31.61	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$
重铬酸钾	$\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$	294.18	49.03	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$
碘	$\frac{1}{2}I_2$	253.81	126.90	$I_3^- + 2e = 3I^-$
硫代硫酸钠	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248.18	248.18	$2S_2O_3^{2-} - 2e = S_4O_6^{2-}$
硫酸亚铁铵	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	392.14	392.14	$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$
亚砷酸钠	$\frac{1}{2}NaAsO_2$	129.91	64.96	$AsO_2^- + 2H_2O - 2e = AsO_4^{3-} + 4H^+$
亚硝酸钠	$\frac{1}{2}NaNO_2$	69.00	34.50	$NO_2^- + H_2O - 2e = NO_3^- + 2H^+$
溴酸钾	$\frac{1}{6}KBrO_3$	167.00	27.83	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br_3^- + 3H_2O$
硫酸铈	$Ce(SO_4)_2$	332.24	332.24	$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$
硝酸银	$AgNO_3$	169.87	169.87	$Ag^+ + NaCl = AgCl\downarrow + Na^+$
铬酸钾	$\frac{1}{2}K_2CrO_4$	194.20	97.10	$CrO_4^{2-} + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + 2NO_3^-$
EDTA	$Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$	372.24	372.24	$M + Y = MY$

在化学反应中，消耗了的两种反应物的物质的量必相等。这就是等物质的量规则，即

$$n_B = n_T$$

或

$$c_B V_B = c_T V_T$$

或

$$\frac{m_B}{M_B} = c_T V_T = \frac{m_T}{M_T}$$

式中 n_B、n_T——分别表示物质 B、物质 T 的物质的量（mol）；

c_B、V_B——分别表示物质 B 的物质的量浓度（mol/L）和体积（L）；

c_T、V_T——分别表示物质 T 的物质的量浓度（mol/L）和体积（L）；
m_B、M_B——分别表示物质 B 的质量（g）和摩尔质量（g/mol）；
m_T、M_T——分别表示物质 T 的质量（g）和摩尔质量（g/mol）。

等物质的量规则，主要应用于配制标准溶液时的计算和滴定分析结果时的计算。

2. 用固体溶质配制物质的量浓度

计算公式为

$$m_B = c_B \frac{V}{1000} M_B \quad (1\text{-}5)$$

式中 m_B——应称取溶质 B 的质量（g）；
c_B——物质 B 的物质的量浓度（mol/L）；
V——欲配制溶液体积（mL）；
M_B——物质 B 的摩尔质量（g/mol）。

例 4 欲配制 0.1mol/L 的 NaOH 溶液 2000mL，应如何操作？

解 已知 M（NaOH）= 40.00g/mol，将已知数据代入式（1-5）计算：

$$m(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \frac{V}{1000} M(\text{NaOH})$$

$$= 0.1\text{mol/L} \times \frac{2000\text{mL}}{1000} \times 40.00\text{g/mol} = 8.0\text{g}$$

配法：称取 NaOH 8.0g，溶于水中，冷却后稀释至 2000mL，混匀，存放在塑料瓶中备用。

3. 用液体溶质配制的物质的量浓度

$$m_B = c_B \frac{V}{1000} M_B \quad (1\text{-}6)$$

$$v = \frac{m_B}{\rho_0 x_0\%} \quad (1\text{-}7)$$

式中 m_B——应称取溶质 B 的质量（g）；
c_B——物质 B 的物质的量浓度（mol/L）；
M_B——物质 B 的摩尔质量（g/mol）；
V——欲配制溶液体积（mL）；
v——应量取液体溶质 B 的体积（mL）；
ρ_0——液体溶质的密度（g/mL）；
$x_0\%$——液体溶质的质量分数。

例 5 用密度为 1.84g/mL 的 H_2SO_4 配制 $c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$ = 0.5mol/L 溶液 250mL，应如何操作？

解 ρ_0 = 1.84g/mL 的 H_2SO_4 的质量分数 $x_0\%$ = 98%，其摩尔质量 $M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$ = 49.04g/mol。将已知数据代入式（1-6）和式（1-7）计算：

$$m(H_2SO_4)=c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)\frac{V}{1000}M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$$
$$=0.5\text{mol/L}\times\frac{250\text{mL}}{1000}\times 49.04\text{g/mol}=6.13\text{g}$$

$$v=\frac{m\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)}{\rho_0 x_0\%}=\frac{6.13\text{g}}{1.84\text{g/mL}\times 98\%}=3.4\text{mL}$$

配法：量取浓 H_2SO_4 3.4mL，缓慢注入水中，冷却后稀释至250mL，混匀。

四、滴定度溶液的配制及计算

1. 用每毫升含有滴定剂的克数表示的滴定度（T_s）溶液的配制和计算

（1）用固体溶质配制　计算公式为

$$m=T_sV \tag{1-8}$$

式中　m——应称取溶质的质量（g）；

T_s——溶液滴定度（g/mL）；

V——欲配制溶液的体积（mL）。

例6　用 $AgNO_3$ 配制 $T_{AgNO_3}=0.01000$g/mL 的溶液500mL，应如何操作？

解　将已知数据代入式（1-8）计算：

$$m=T_{AgNO_3}V=0.01000\text{g/mL}\times 500\text{mL}=5.000\text{g}$$

配法：准确称取基准 $AgNO_3$ 5.000g 溶于水中，在容量瓶中稀释至500mL，混匀，存放在棕色瓶中备用。

（2）用液体溶质配制　计算公式为

$$v=\frac{T_sV}{\rho_0 x_0\%} \tag{1-9}$$

式中　v——应量取液体溶质的体积（mL）；

ρ_0——应量取液体溶质的密度（g/mL）；

$x_0\%$——液体溶质的质量分数；

T_s——溶液滴定度（g/mL）；

V——欲配制溶液的体积（mL）。

例7　用密度为1.19g/mL 的 HCl 溶液配制 $T_{HCl}=0.01$g/mL 的溶液500mL，应如何操作？

解　$\rho_0=1.19$g/mL 的 HCl，其质量分数 $x_0\%=38\%$。将已知数据代入式（1-9）计算：

$$v=\frac{T_sV}{\rho_0 x_0\%}=\frac{0.01\text{g/mL}\times 500\text{mL}}{1.19\text{g/mL}\times 38\%}=11.1\text{mL}$$

配法：量取11.1mL 浓 HCl，用水稀释至500mL，混匀。

2. 用每毫升溶液相当于被测物质的克数表示的滴定度（$T_{a/b}$）溶液的配制和计算

这种溶液的配制和计算，首先要根据化学反应方程式的化学计量关系，把1mL 滴定液相当于被测物质的量 B 转换成滴定剂的量 A，然后按下式之一进行计算。

（1）用固体溶质配制　计算公式为

$$m_a = \frac{A}{B}T_{a/b}$$

$$m = m_a V$$

（2）用液体溶质配制　计算公式为

$$m_a = \frac{A}{B}T_{a/b}$$

$$v = \frac{m_a V}{\rho_0 x_0 \%}$$

式中　m_a——与 $T_{a/b}$ 相应的 1mL 滴定液中含滴定剂 a 的质量（g）；

A——根据化学反应方程式确定的滴定剂 a 的质量（g）；

B——根据化学反应方程式确定的被测物质 b 的质量（g）；

$T_{a/b}$——溶液的滴定度（g/mL）；

V——欲配制溶液的体积（mL）；

m——应称取固体溶质的质量（g）；

ρ_0——液体溶质的密度（g/mL）；

$x_0\%$——液体溶质的质量分数；

v——应量取液体溶质的体积（mL）。

例 8　欲配制 $T_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7/Fe} = 0.02000$g Fe/mL 滴定溶液 1000mL，应如何操作？

解　$K_2Cr_2O_7$ 与 Fe^{2+} 在酸性溶液中的反应方程式为

$$K_2Cr_2O_7 + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O + 2K^+$$

$$A = 294.18\text{g}/6 = 49.03\text{g}, B = 55.85\text{g}$$

$$m_a = \frac{49.03\text{g}}{55.85\text{g}} \times 0.02000\text{g/mL} = 0.01756\text{g/mL}$$

$$m = 0.01756\text{g/mL} \times 1000\text{mL} = 17.56\text{g}$$

配法：准确称取基准 $K_2Cr_2O_7$ 17.56g 溶于水中，在容量瓶中稀释至 1000mL，混匀。

3. 固定称样质量以每毫升相当于被测物质百分含量表示的滴定度（T_g）溶液的配制和计算

显然，这种滴定度溶液的配制和计算方法与 $T_{a/b}$ 溶液的配制和计算方法相似。

（1）用固体溶质配制　计算公式为

$$m_a = \frac{A}{B}GT_g$$

$$m = m_a V$$

（2）用液体溶质配制　计算公式为

$$m_a = \frac{A}{B}GT_g$$

$$v=\frac{m_aV}{\rho_0x_0\%}$$

式中　G——固定称样质量（g）；

A、B、T_g、m、m_a、V、v、ρ_0、x_0 含义同上。

五、物质的量浓度与滴定度的相互换算

1. 物质的量浓度与质量、体积及摩尔质量的关系

$$c_B=\frac{n_B}{V}=\frac{m}{M_BV}$$

$$n_B=\frac{m}{M_B}=c_BV$$

$$m=M_Bn_B=c_BVM_B$$

2. 物质的量浓度与滴定度的互换

此处滴定度是指 1mL 滴定液中所含溶质的质量（T_s）或相当于被测物质的质量（$T_{a/b}$），所以 $T_s\times1000$ 或 $T_{a/b}\times1000$ 为 1L 溶液中溶质 s 或被测物质 b 的质量，此值除以物质 s 或被测物质 b 的摩尔质量 M_s 或 M_b，即得物质 s 或被测物质 b 的物质的量浓度 c_s 或 c_b。因此，物质的量浓度 c 与滴定度 T 的换算关系为

$$T=\frac{cM}{1000}\text{或 } c=\frac{T\times1000}{M} \tag{1-10}$$

例 9　计算浓度 $c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.1000mol/L$ 的溶液对 Fe 的滴定度为多少？

解　在酸性溶液中，化学反应方程式为

$$Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+=2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$$

已选定$\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$ 为基本单元，所以 M（Fe）=55.85g/mol。

将已知数据代入式（1-10）计算：

$$T_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7/Fe}=\frac{cM}{1000}=\frac{0.1000mol/L\times55.85g/mol}{1000}=0.005585g/mL$$

例 10　如果 $T_{HCl/NaOH}=0.04000g/mL$，那么此溶液的物质的量浓度是多少？

解　已知 $M(NaOH)=40.00g/mol$，将已知数据代入式（1-10）计算：

$$c(NaOH)=\frac{T\times1000}{M}=\frac{0.04000g/mL\times1000}{40.00g/mol}=1.000mol/L$$

第四节　标准溶液的配制及应用

标准溶液是一种已知准确浓度的溶液。实验室常用的标准溶液有物质的量浓度标准溶液、滴定度标准溶液及质量体积分数标准溶液。前面两种标准溶液应用于滴定分析，后面一种溶液主要用于分光光度分析及其他湿式仪器分析中绘制检量线。

标准溶液是化学定量分析计算结果的依据，对于保证分析结果的准确性有十分重

要的作用。

实验室用标准溶液的浓度值通常取四位有效数字。

一、配制标准溶液的一般方法及规定

1. 配制标准溶液的一般方法

配制标准溶液的一般方法有两种，即直接配制法和标定法（间接配制法）。

（1）直接配制法　准确称取一定量的基准试剂，溶解后，在校正过的容量瓶中稀释到准确体积，由所称取基准物质的质量和所配成溶液的准确体积，即可计算出该标准溶液的准确浓度。

（2）标定法　许多化学试剂不符合基准试剂的要求，如氢氧化钠、盐酸、高锰酸钾等，因而这些试剂的标准溶液不能采用直接法配制，而必须采用间接法即标定法配制。即根据所需要的浓度和体积，计算出应称量的固体溶质的质量或应量取的液体溶质的体积，先配制成接近所需浓度的溶液，然后用基准试剂或另一种已知准确浓度的标准溶液来测定其准确浓度，这个操作过程称为标定。标定方法有两种：

1）用基准试剂标定：称取一定量的基准试剂，溶解后用待标定的溶液滴定，根据基准试剂的质量、摩尔质量及消耗标定溶液的体积，即可计算出该溶液的准确浓度。

$$c_B = \frac{m \times 1000}{M_B V}$$

式中　c_B——被标定溶液的物质的量浓度（mol/L）；

m——称取基准试剂的质量（g）；

M_B——基准试剂的摩尔质量（g/mol）；

V——消耗被标定溶液的体积（mL）。

例 11　用基准试剂邻苯二甲酸氢钾标定 0.10mol/L NaOH 标准溶液的准确浓度。

标定方法：称取已在 110℃ 干燥 2h 的邻苯二甲酸氢钾 $m_1 = 0.3992g$、$m_2 = 0.4001g$、$m_3 = 0.3991g$，分别置于 300mL 的锥形瓶中，溶于 100mL 水中，加热至沸，滴加酚酞指示剂（1% 乙醇溶液）2 滴或 3 滴，立即用待标定的 NaOH 溶液滴定至微红色为终点，消耗 NaOH 溶液的体积分别为 $V_1 = 19.93mL$、$V_2 = 20.00mL$、$V_3 = 19.93mL$。

解　用 NaOH 滴定 $KHC_8H_4O_4$ 的反应方程式为

$$KHC_8H_4O_4 + NaOH = KNaC_8H_4O_4 + H_2O$$

选定 NaOH 为基本单元，邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量 $M(KHC_8H_4O_4) = 204.22g/mol$。

因此

$$c_1 = \frac{m_1 \times 1000}{M(KHC_8H_4O_4)V} = \frac{0.3992g \times 1000}{204.22g/mol \times 19.93mL} = 0.09808mol/L$$

$$c_2 = \frac{0.4001g \times 1000}{204.22g/mol \times 20.00mL} = 0.09796mol/L$$

$$c_3 = \frac{0.3991g \times 1000}{204.22g/mol \times 19.93mL} = 0.09806mol/L$$

相对平均偏差 $= \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.00005}{0.09803} \times 100\% = 0.05\%$

由于相对平均偏差 0.05% 小于 0.2%（允许偏差），符合要求，所以，NaOH 标准溶液的物质的量浓度取三次测定结果的算术平均值为

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0.09808\text{mol/L} + 0.09796\text{mol/L} + 0.09806\text{mol/L}}{3}$$
$$= 0.09803\text{mol/L}$$

2）用已知浓度的标准溶液标定（比较法）：准确吸取一定量的待标定溶液，用已知准确浓度的标准溶液滴定，或准确吸取一定量的标准溶液，用待标定溶液滴定。根据两种溶液的体积及标准溶液浓度，即可算出待标定溶液的准确浓度。这种标定方法也称为比较法。

依据等物质的量规则，比较法计算公式为

$$c_B V_B = c_A V_A$$

式中 c_B——待标定溶液的物质的量浓度（mol/L）；

V_B——待标定溶液的体积（L）；

c_A——标准溶液的物质的量浓度（mol/L）；

V_A——标准溶液的体积（L）。

有时，在标定过程中，不需计算出准确浓度，只需求出体积比系数（f）即可（一般在返滴定分析中采用）。

例 12 用已知浓度 $c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0.01200\text{mol/L}$ 的标准溶液，标定浓度为 0.01mol/L 的 EDTA 溶液。

标定过程：用滴定管量取 $Pb(NO_3)_2$ 标准溶液 $V_{A_1} = 25.00\text{mL}$、$V_{A_2} = 26.00\text{mL}$、$V_{A_3} = 27.00\text{mL}$，分别置于 300mL 锥形瓶中，加水约 60mL、缓冲溶液（pH = 5.5）10mL、二甲酚橙指示剂（0.2%）2 滴，用待标定的 EDTA 溶液滴定至溶液呈黄色为终点，消耗 EDTA 溶液的体积分别为 $V_{B_1} = 25.75\text{mL}$、$V_2 = 26.80\text{mL}$、$V_{B_3} = 27.78\text{mL}$。

解

$$c_1 = \frac{c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]V_{A_1}}{V_{B_1}} = \frac{0.01200\text{mol/L} \times 25.00\text{mL}}{25.75\text{mL}}$$
$$= 0.01165\text{mol/L}$$

同理：$c_2 = \frac{0.01200\text{mol/L} \times 26.00\text{mL}}{26.80\text{mL}} = 0.01164\text{mol/L}$

$$c_3 = \frac{0.01200\text{mol/L} \times 27.00\text{mL}}{27.78\text{mL}} = 0.01166\text{mol/L}$$

相对平均偏差 $= \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.000007}{0.01165} \times 100\% = 0.06\%$

由于相对平均偏差 0.06% < 0.2%（允许偏差），符合标定要求，因此，EDTA 溶液的物质的量浓度为

$$c(\mathrm{EDTA})=\frac{0.01165\mathrm{mol/L}+0.01164\mathrm{mol/L}+0.01166\mathrm{mol/L}}{3}$$
$$=0.01165\mathrm{mol/L}$$

标定时一般不宜取相同体积的溶液，可间隔1～2mL，这样有利于避免主观误差。

在实际工作中，还可直接用被测组分的标准溶液或标准物质测其滴定度，这样可使标定条件与测定条件基本相同，有利于消除共存元素的影响和某些操作误差，更符合实际情况。但必须指出的是，所选用的标准物质，其组成成分应与待测样品相似，而待测定的组分含量应与待测样品中该成分的含量相近，这样才能获得满意的效果。不过标准溶液的标定一般应尽量采用直接标定法。

2. 配制标准溶液的一般规定

标准溶液的配制，对于化学分析结果的准确度来说，是一个基本的非常重要的因素，必须认真对待，不得马虎从事。现将实际操作过程中的有关注意事项介绍如下：

1）配制和标定溶液所用的量器（滴定管、移液管、容量瓶等）必须确保质量，必要时要进行校正。

2）称取基准试剂的质量不应太少（不少于0.2g），必须用足够精度的分析天平称量。标定时，所用标准溶液的体积也不应太少，一般在25mL左右，标准溶液浓度与待标定溶液近似浓度应相近。

3）标定时至少应平行操作3次，相对平均偏差不应超过0.2%，取算术平均值计算。

4）用直接称量基准试剂进行标定，一般适用于浓度大于0.1mol/L的溶液。标定稀溶液，可用基准试剂的标准溶液进行。

5）需经常使用且大量配制的标准溶液，可先配成较浓的溶液作为储备液（母液），使用时再稀释成所需浓度并在标定后使用。

6）溶液配毕或标定结束后应立即贴上标签，注明标准溶液的名称、规格、浓度、配制或标定日期、配制人等。若用非水溶剂配制，还需注明溶剂名称及其浓度。

7）配好的溶液应按要求存放在合适的位置，如见光易分解的$AgNO_3$、$KMnO_4$等应储于棕色瓶中并放于暗处；能吸收空气中CO_2并能腐蚀玻璃的强碱溶液，应装在塑料瓶中，并在瓶口处装一支苏打石灰管以吸收空气中的CO_2和水。若用玻璃瓶，则要用橡胶塞，而不能用磨口塞。其他溶液一般可用磨口玻璃瓶存放。

二、标准溶液的有效期

所谓标准溶液的有效期，是指标准溶液在此日期之内，任何操作者用任何一种规定的方法检查时，所得浓度的平均值与原结果之差，都在规定的允许误差之内。

标准溶液的有效期，与溶液的性质，保存溶液的介质、容器、环境，以及稀释手段等有关。通常，含量大于0.02mol/L或0.05%或0.5mg/mL的溶液，有效期可达数周或数月。对于稀溶液，为了避免浓度变化，需要经常更换。对于非常稀的溶液（质量浓度小于或等于1μg/mL），应现用现配，使用后不宜放置。

必须防止储存液长时间放置后因水解、沾污等而引起的浓度变化。此外，据有关文献介绍，由于吸附作用，所有金属离子的酸性储备液均不宜用聚乙烯容器保存，否

则它们均有不同程度的损失，尤以铬（Ⅲ）的损失最为严重。当然，某些溶液储于玻璃容器中也会发生类似的损失，特别是非常稀的溶液。

三、常用标准溶液的配制与标定方法

1. 酸碱滴定标准溶液的配制与标定方法

常用的酸标准溶液有 HCl、HNO_3、H_2SO_4 等标准溶液。常用的碱标准溶液有 NaOH 和 KOH 标准溶液。

（1）基本配制方法　$c(HCl)$、$c(HNO_3)$、$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$、$c(NaOH)$ 及 $c(KOH)$ 为 0.1mol/L 的标准溶液，可通过量取液体试剂或称取固体试剂用水稀释或溶解的方法进行配制。但这些试剂均无基准试剂，需先配成近似浓度，再用适当方法标定。较稀的溶液可用浓溶液稀释配制。

（2）标定方法

1）酸溶液的标定方法

① 用 Na_2CO_3 基准试剂标定：准确称取一定量（标定 0.1mol/L 酸标准溶液时称取 0.2g）在 270～300℃烘至恒量的基准试剂 Na_2CO_3，溶于 50mL 水中，加 2 滴或 3 滴甲基橙指示液，用待标定的酸标准溶液滴至呈橙色，煮沸 2min，冷却后继续滴定至恰呈橙色。

② 比较法标定：移取 25mL 待标定溶液，加 50mL 经煮沸后冷却的水，加 2 滴酚酞指示液，用相应浓度的 NaOH 或 KOH 标准溶液滴定，在近终点时加热至 80℃，继续滴定至溶液呈粉红色。

2）碱溶液的标定方法

① 用邻苯二甲酸氢钾基准试剂标定：准确称取一定量（标定 0.1mol/L 碱标准溶液时称取 0.6g）在 110～120℃烘至恒量的基准试剂邻苯二甲酸氢钾，溶于 80mL 经煮沸后冷却的水中，加 2 滴酚酞指示液，用待标定的碱标准溶液滴至呈粉红色。

② 比较法标定：移取 25mL 盐酸标准溶液，加 50mL 经煮沸后冷却的水，加 2 滴酚酞指示液，用待标定的碱标准溶液滴定，在近终点时加热至 80℃，继续滴定至溶液呈粉红色。

2. 氧化还原滴定标准溶液的配制与标定方法

氧化还原滴定用标准溶液较多，以下就日常分析中常用浓度的氧化还原滴定标准溶液的配制及标定进行介绍。

（1）$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.1mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：称取 3.3g $KMnO_4$ 溶于 1000mL 水中，加热，微沸 1～2h，在暗处放置 2～3 天，使还原物质完全被氧化，用 4 号微孔玻璃漏斗过滤于干燥的棕色瓶中，在暗处保存，以避免 $KMnO_4$ 见光分解。

2）标定方法

① 草酸钠法：称取 0.2g 在 105～110℃烘至恒量的基准试剂 $Na_2C_2O_4$，加 20mL 水、40mL H_2SO_4（1+9），溶解后加热至 70～80℃，用 $KMnO_4$ 溶液滴定至呈微红色。一开

始要慢滴，要待红色完全褪去后再滴入下一滴。随着溶液中 Mn^{2+} 的生成，反应速度逐渐增大，这时可加快滴定速度，但不宜过快，以免 MnO_4^- 分解（局部过浓）。临近终点时，也要慢滴，以淡红色在 30s 内不消失为终点。

② 硫代硫酸钠法：移取 25mL $KMnO_4$ 溶液，加 20mL KI 溶液（10%）、10mL HCl 溶液（1+4）、5mL 淀粉溶液（0.2%），放置3min，用 $c(Na_2S_2O_3)=0.10mol/L$ 的标准溶液滴定至蓝色恰好消失。

（2）$c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.050mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：称取 4.9031g $K_2Cr_2O_7$ 基准试剂溶于水中，移入 2000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2）标定方法：由于市场上有 $K_2Cr_2O_7$ 基准试剂出售，因此用直接法配制的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液无需标定。

（3）$c(Fe^{2+})=0.050mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：称取 19.6g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于 500mL 冷 H_2SO_4 溶液（5+95）中，并以 H_2SO_4 溶液（5+95）稀释至 1000mL。

这种溶液可用 CO_2 饱和，或放入一小截纯铝丝，可减缓亚铁离子的氧化。

2）标定方法：称取 25.00mL $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液，加 12mL H_2SO_4 溶液（1+1），加 5mL H_3PO_4 溶液，用水稀释至约 150mL，加 2 滴 N-邻苯氨基苯甲酸指示液（0.2%），用亚铁溶液滴定至由紫红色变亮绿色。

（4）$c\left(\frac{1}{2}NaAsO_2\right)=0.10mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：称取 4.9460g As_2O_3 溶于 40mL 温热的 NaOH 溶液（10%）中，溶解完毕后，用 H_2SO_4 溶液（1+1）中和至酸性，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，混匀。

2）标定方法：由于市场上有 As_2O_3 基准试剂出售，因此无需标定。

（5）$c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=0.10mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：称取 12.7g I_2 和 40g KI 溶于 25mL 水中，溶解完全后，转移至 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，混匀，保存在棕色玻璃磨口瓶中，并放在阴凉处。

2）标定方法：移取 25.00mL 亚砷酸钠标准溶液，置于盛有 0.5g KI、1g $NaHCO_3$ 和 60mL 水中的 250mL 烧杯中，加 2mL 淀粉溶液（1%），用碘溶液迅速滴定至稳定蓝色。

（6）$c\left(\frac{1}{6}KIO_3\right)=0.10mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：在 120 ~ 140℃ 将 KIO_3 烘至恒量，从中称取 3.5668g KIO_3 溶于 200mL 含 1g NaOH 和 10g KI 的水中，在完全溶解后，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，混匀。

2）标定方法：由于市场上有 KIO_3 基准试剂出售，因此无需标定。当需要根据实验标定时，可按有关方法的规定进行标定。

（7）$c\left(\frac{1}{6}KBrO_3\right)=0.10mol/L$ 标准溶液的配制及标定方法

1）配制方法：在 130～140℃将 $KBrO_3$ 烘至恒量，从中称取 2.7834g $KBrO_3$ 溶于水中，并移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，混匀。

2）标定方法：本试剂为基准试剂，无需标定。

（8）$c(Na_2S_2O_3)=0.10mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：称取 24.8g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 溶于水中，并稀释至 1000mL，加入 0.1g Na_2CO_3，搅匀。如果在配制时或配制后有硫黄沉淀出来，则应弃去重新配制新溶液。溶液应储于磨口棕色瓶中，置于暗处，一日后标定。

2）标定方法：分取 25.00mL KIO_3 标准溶液，置于 150mL 锥形瓶中，加 30mL 水、1g KI 和 10mL H_2SO_4 溶液（1+4），用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定至呈淡黄色，加 2mL 淀粉溶液（0.5%），缓慢滴定至蓝色消失。也可按有关实验中的规定进行标定。

（9）$c\left(\frac{1}{2}Na_3AsO_3+\frac{1}{2}NaNO_2\right)=0.050mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：称取 1.25g As_2O_3，加 25mL NaOH 溶液（15%），于低温加热溶解，用水稀释至 200mL，滴加 H_2SO_4 溶液（2+3），使溶液呈酸性并过量 2～3mL，再用 Na_2CO_3 溶液（15%）中和至 pH＝6～7，再加入 0.86g $NaNO_2$，溶解后用水稀释至 1000mL。混合标准溶液的浓度用总浓度表示。

2）标定方法：使用前，用标准物质或待测组分的标准溶液标定其实际滴定度。

3. 络合滴定标准溶液的配制与标定方法

（1）$c(EDTA)=0.020mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：称取 7.4448g 乙二胺四乙酸二钠盐基准试剂，溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，混匀。这种溶液保存在塑料瓶中可稳定数月。

2）标定方法：由基准试剂直接法配制，无需标定。

（2）$c(Zn^{2+})=0.020mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：称取 1.6276g ZnO 基准试剂，溶于 HCl 溶液（1+1）中，用 NH_3 溶液（1+1）及 HCl 溶液（1+1）调节酸度至刚果红试纸由蓝色变为紫色（pH≈4），再用六次甲基四胺溶液调至 pH＝5，冷却，于试瓶中稀释至 1000mL。

2）标定方法：ZnO 为基准试剂，无需标定。

（3）$c(Pb^{2+})=0.020mol/L$ 标准溶液的配制及标定方法

1）配制方法：称取 6.6g $Pb(NO_3)_2$ 或 7.6g $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ 溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中稀释至刻度，混匀。

2）标定方法：移取 25.00mL EDTA 标准溶液，加水 100mL，加 HCl 溶液（1+1）4 滴或 5 滴，加六次甲基四胺溶液（20%）10mL，加二甲酚橙指示液（0.2%）2 滴，用 Pb^{2+} 溶液滴定至恰为紫红色。

4. 沉淀滴定标准溶液的配制与标定方法

（1）$c(AgNO_3)=0.10mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：称取 16.9880g $AgNO_3$ 溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，混匀。

称量前，硝酸银应在 110℃干燥，而后在 220～250℃加热，但不要超过 250℃，保持 15min，以驱除最后的少量水分。溶液应保存于棕色具塞瓶中。

2）标定方法：本试剂为基准试剂，无需标定。

（2）$c(NaCl)=0.1mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：称取 5.8440g NaCl 溶于水中，移入 1000mL 量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2）标定方法：若为基准试剂，则无需标定。当无基准试剂时，可按以下方法标定：移取 25.00mL NaCl 溶液，加 40mL 水，加 10mL 淀粉溶液（1%），在摇动下，用 0.10mol/L $AgNO_3$ 标准溶液避光滴定，近终点时，加 3 滴荧光素指示液（0.5%），继续滴定至乳液呈粉红色。

（3）$c(NH_4SCN)=0.10mol/L$ 标准溶液的配制与标定方法

1）配制方法：称取 8.0g NH_4SCN 溶于水中，移入容量瓶中稀释至 1000mL，混匀。

2）标定方法：移取 25.00mL $AgNO_3$ 标准溶液，加 5mL HNO_3 溶液（1+1），加 70mL 水，加 1mL 饱和硫酸铁铵指示液，在摇动下用 NH_4SCN 溶液滴定，终点前摇动溶液至完全清亮后，继续滴定至溶液呈棕红色保持 30s。

5. 元素标准溶液的配制

元素标准溶液主要在分光光度分析及其他湿法仪器分析（如原子吸收分光光度分析、光谱分析、极谱分析等）中作为工作基准液使用（如绘制校准曲线，标准加入法等）。因此，标准溶液浓度的准确度，直接影响分析结果。所以，用于配制标准溶液的物质必须是高纯度的（纯金属、基准试剂或分析纯以上的试剂），一般是用金属、氧化物或性质稳定的盐类，在使用前必须进行一定的处理（如去氧化皮、灼烧、烘干等）。溶液浓度一般以元素单质的质量体积含量（mg/mL）表示。配制时，应称取试剂的质量可按式（1-11）计算。

$$m=\frac{cV}{P\times1000} \tag{1-11}$$

式中　m——应称取试剂的质量（g）；

c——欲配制标准溶液的浓度（mg/mL）；

V——欲配制标准溶液的体积（mL）；

P——换算系数。

换算系数 P 按式（1-12）计算。

$$P=\frac{\text{试剂中欲配组分的分量}}{\text{试剂的量}} \tag{1-12}$$

例 13　配制 1.00mg/mL Cr 的标准溶液 500mL，应如何操作？

解　先计算换算系数：

$$P=\frac{2M(Cr)}{M(K_2Cr_2O_7)}=\frac{2\times51.996g/mol}{294.18g/mol}=0.3535$$

因此

$$m = \frac{cV}{P \times 1000} = \frac{1\text{mg/mL} \times 500\text{mL}}{0.3535 \times 1000} = 1.4144\text{g}$$

配法：称取在100～110℃烘至恒量的$K_2Cr_2O_7$基准试剂1.4144g，溶于水中，于500mL容量瓶中稀释至标线，混匀，即得1.00mg/mL Cr标准溶液。

实验室常用元素标准溶液的配制方法如下：

（1）银标准溶液（1.00mg/mL）　称取于室温干燥器中保存的金属Ag 1.0000g，置于250mL烧杯中，加15mL HNO_3溶液（1+1），加热使其溶解，煮沸除去氮氧化物，冷却，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

或称取0.1576g $AgNO_3$，溶于水中，加1mL H_2SO_4溶液（1+9），以水稀释至100mL，混匀。

$AgNO_3$标准溶液应储于棕色瓶中。

（2）铝标准溶液（1.00mg/mL）　将纯铝［$w(Al) > 99.9\%$］除去氧化膜后于室温干燥器中保存。称取0.1000g纯铝置于聚四氟乙烯烧杯中，加10mL NaOH溶液（10%），加热使其溶解，加50mL水，加15mL HCl溶液（1+1），冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（3）砷标准溶液（1.00mg/mL）　将基准试剂As_2O_3于105℃烘至恒量，从中称取0.1320g置于400mL烧杯中，加10mL NaOH溶液（10%），加热使其溶解，以水稀释至50mL，加2滴酚酞指示液，用HCl溶液（1+1）中和至中性并过量2滴，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

（4）硼标准溶液（0.10mg/mL）　称取0.2858g基准试剂H_3BO_3，用水溶解后，移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（5）铍标准溶液（1.00mg/mL）　称取BeO（质量分数大于99.9%）2.7753g，置于250mL烧杯中，加20mL H_2SO_4溶液（1+1），加热溶解，冷却后，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（6）铋标准溶液（1.00mg/mL）　将金属Bi（质量分数大于99.9%）于室温干燥后保存，从中称取1.0000g置于250mL烧杯中，加10mL HNO_3，加热溶解，冷却，移入1000mL容量瓶中，用HNO_3溶液（4+96）稀释至刻度，混匀。

（7）钙标准溶液（1.00mg/mL）　称取2.4972g在105℃烘至恒量的基准试剂$CaCO_3$，置于250mL烧杯中，加水20mL，然后滴加HCl溶液（1+2）至完全溶解，并过量10mL，加热煮沸除去CO_2，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

或称取0.1399g CaO，溶于少量盐酸中，以水稀释至100mL，混匀。

（8）镉标准溶液（1.00mg/mL）　称取0.1000g金属Cd，置于250mL烧杯中，加20mL HCl溶液（1+1），低温加热溶解，冷却，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

（9）钴标准溶液（1.00mg/mL）　称取0.1000g金属Co，置于250mL烧杯中，加10mL HNO_3溶液（1+1），低温加热使其溶解，冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀

释至刻度，混匀。

（10）铬标准溶液（1.00mg/mL）　将基准试剂 $K_2Cr_2O_7$ 在150℃烧至恒量，置于干燥器中，从中称取2.8290g溶于水中，然后移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（11）铜标准溶液（1.00mg/mL）　将纯Cu（质量分数大于99.9%）置于室温干燥器中保存，从中称取1.0000g，加10mL HNO_3 溶液（1+1），溶解后加10mL H_2SO_4 溶液（1+1），蒸发至冒烟，冷却，用水溶解所得到的盐，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（12）氟标准溶液（0.10mg/mL）　称取0.2210g NaF，用水溶解并稀释至1000mL，混匀，储于塑料瓶中。

（13）铁标准溶液（1.00mg/mL）　称取0.1000g金属Fe，置于250mL烧杯中，加10mL HNO_3 溶液（1+1），加热使其溶解，煮沸除去氮氧化物，冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（14）锗标准溶液（0.10mg/mL）　称取0.1000g金属Ge，置于250mL烧杯中，加入20mL H_2O_2，在水浴上加热溶解，加入少量NaOH加速溶解，溶解完全后，加少许热水，用HCl溶液（1+1）中和并过量3mL，煮沸除去 H_2O_2，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（15）汞标准溶液（1.00mg/mL）　称取1.3540g $HgCl_2$，置于250mL烧杯中，加100mL 0.5mol/L H_2SO_4 溶解，移入1000mL容量瓶中，用0.5mol/L H_2SO_4 稀释至刻度，混匀。

（16）铟标准溶液（1.00mg/mL）　称取于室温干燥器中保存的金属In 1.000g，置于250mL烧杯中，加60mL HCl溶液（2+1），加热溶解（60~80℃），冷却，移入1000mL的容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（17）锂标准溶液（0.10mg/mL）　称取0.5323g Li_2CO_3，置于250mL烧杯中，慢慢滴加HCl溶液（1+1）使其溶解并稍过量，煮沸数分钟，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（18）镁标准溶液（1.00mg/mL）　将MgO（质量分数大于99.9%）在850℃灼烧30min，置于干燥器中冷至室温，从中称取1.6582g置于250mL烧杯中，加入10mL HCl溶液（1+1）溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（19）锰标准溶液（1.00mg/mL）　称取1.0000g电解锰置于250mL烧杯中，加20mL HNO_3 溶液（1+3），加热溶解，煮沸驱尽氮氧化物，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

或称取2.7487g优级纯 $MnSO_4$，用水溶解，加1mL H_2SO_4，转移至1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（20）钼标准溶液（1.00mg/mL）　称取金属Mo 0.5000g置于250mL烧杯中，加10mL HNO_3 溶液（2+3），加热溶解后，冷却，移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

或称取精制 MoO_3 1.5000g，溶于少量 NaOH 溶液中，用水稀释至1000mL。

（21）氮标准溶液（1.00mg/mL）　称取 3.8190g 在 105℃ 烘至恒量的 NH_4Cl（99.9%），置于100mL 烧杯中，加水溶解，移入1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（22）铌标准溶液（1.00mg/mL）　称取 Nb_2O_5（质量分数为99.99%）1.4310g 置于50mL 瓷坩埚中，加5~7g 焦硫酸钾，置于高温炉中，在700~800℃熔融至透明，置于烧杯中，用70mL 酒石酸（20%）浸取熔块，煮沸至熔块全部溶解，稍冷，加100mL H_2SO_4 溶液（1+1），冷却，移入1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（23）镍标准溶液（1.00mg/mL）　将金属 Ni（质量分数大于99.9%）于室温干燥器中保存，从中称取1.0000g 置于250mL 烧杯中，加20mL HNO_3 溶液（2+3），加热溶解后，移入1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（24）磷标准溶液（1.00mg/mL）　称取 4.3940g 预先经 105℃ 烘干至恒量的 KH_2PO_4，用适量水溶解，加10mL HNO_3 溶液（1+1），移入1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（25）铅标准溶液（1.00mg/mL）　将金属 Pb（质量分数大于99.9%）于室温存放在干燥器中，从中称取1.0000g，置于250mL 烧杯中，加20mL HNO_3 溶液（1+1）溶解，煮沸除氮氧化物，冷却至室温，移入1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（26）钯标准溶液（0.10mg/mL）　称取0.0200g 金属 Pd 片置于250mL 烧杯中，加王水20mL，加热使其溶解，加5 滴 NaCl 溶液（20%），置于热水浴上蒸干，加2mL HCl，蒸发至干，重复三次，然后用8mL/L HCl 溶解并在容量瓶中稀释至200mL，混匀。

（27）铂标准溶液（0.10mg/mL）　称取0.0200g 金属 Pt，配制方法与钯标准溶液相同。

（28）铼标准溶液（0.10mg/mL）　称取0.1000g 金属 Re，置于250mL 烧杯中，加20mL HCl 溶液（1+1），滴加 H_2O_2，使其分解，加少量水，加热煮沸除去 H_2O_2，冷却，移入1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（29）稀土标准溶液　配制稀土标准溶液，既可称取纯稀土氧化物配制，也可按一定比例合成稀土氧化物，以稀土总量（$\sum$RE）的形式计算。最常用的有铈标准溶液及镧标准溶液。

1）铈标准溶液（1.00mg/mL）：将基准 CeO_2 于750℃灼烧至恒量置于干燥器中，冷却至室温，从中称取0.2456g，置于100mL 烧杯中，加入30mL HNO_3 溶液（1+1），加2mL H_2O_2（30%），加热溶解，煮沸分解过量的 H_2O_2，冷至室温，移入200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2）镧标准溶液（1.00mg/mL）：将 La_2O_3 于750℃灼烧至恒量，置于干燥器中，冷却至室温，从中称取0.2345g 置于100mL 烧杯中，加10mL HCl 溶液（1+1），加热溶解，冷却，移入200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（30）硫标准溶液（1.00mg/mL）　称取经110℃烘干至恒量的优级纯 K_2SO_4 5.4350g，以少量水溶解后，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

（31）锑标准溶液（1.00mg/mL）　称取预先在干燥器中干燥的酒石酸锑钾［$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$］2.7430g，溶于水中，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（32）硒标准溶液（1.00mg/mL）　称取于室温干燥器中保存的Se（质量分数大于99.9%）1.0000g，置于250mL烧杯中，加10mL水，再加10mL HCl，在水浴上加热溶解，滴加 HNO_3，溶解后移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（33）硅标准溶液（1.00mg/mL）　称取2.1395g预先经1000℃灼烧至恒量并置于干燥器中冷却至室温的 SiO_2（质量分数大于99.9%），于铺有5g无水 Na_2CO_3 的铂坩埚中，上面覆盖3～4g Na_2CO_3，于低温加热，再置于1000℃高温处加热至透明，冷却，在盛有冷水的塑料烧杯中浸出熔块至全溶，冲洗坩埚，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，储于塑料瓶中。

（34）锡标准溶液（1.00mg/mL）　将金属Sn（质量分数大于99.9%）置于室温干燥器中保存，从中称取1.000g置于250mL烧杯中，加5mL H_2SO_4，加热溶解，冒烟，冷却，用 H_2SO_4 溶液（1+7）稀释后移入1000mL容量瓶中并稀至刻度，混匀。

（35）钽标准溶液（1.00mg/mL）　称取 Ta_2O_5（质量分数为99.99%）0.6105g置于瓷坩埚中，加7g $K_2S_2O_7$，熔融，冷却后，以250mL $(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液（4%）溶解熔块，冷却，移入500mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

（36）碲标准溶液（1.00mg/mL）　称取于干燥器中室温保存的Te 1.0000g，置于250mL烧杯中，加入25mL HCl溶液（1+1）和数滴 HNO_3，在水浴上加热溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（37）钛标准溶液（1.00mg/mL）　将纯 TiO_2（质量分数大于99.9%）于950℃灼烧至恒量，从中称取0.8340g置于铂坩埚中，加5～7g $K_2S_2O_7$，熔融至透明，冷却，于400mL烧杯中，以 H_2SO_4 溶液（5+95）浸取熔块，再用 H_2SO_4 溶液（5+95）于500mL容量瓶中稀释至刻度，混匀。

（38）铊标准溶液（1.00mg/mL）　称取1.0000g金属Tl，置于250mL烧杯中，加20mL HNO_3 溶液，在水浴上加热溶解，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（39）钒标准溶液（1.00mg/mL）　将 V_2O_5 在110℃烘至恒量，置于干燥器中，冷至室温，从中称取1.7850g置于250mL烧杯中，加25mL NaOH溶液（5%），加热溶解，用 H_2SO_4 溶液（1+1）中和至酸性并过量20mL，加热蒸发至冒烟，稍冷，用水溶解盐类，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

或称取2.2960g优级纯 NH_4VO_3，溶于水中，用 H_2SO_4 溶液（1+1）酸化，用水稀释至1000mL，混匀。

（40）钨标准溶液（1.00mg/mL）　将 WO_3（质量分数大于99.9%）预先灼烧或在110℃烘至恒量，从中称取0.6305g置于250mL烧杯中，加30mL NaOH溶液（10%），

加热溶解，冷却，移入500mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，即成。

（41）锌标准溶液（1.00mg/mL）　称取1.0000g金属Zn置于250mL烧杯中，加30mL HCl溶液使其溶解，溶解完全后，煮沸几分钟，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（42）锆标准溶液（1.00mg/mL）　称取3.5320g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 置于250mL烧杯中，加100mL HNO_3 溶液（1+4）溶解，微沸5min，冷却，移入1000mL容量瓶中，用 HNO_3 溶液（1+3）稀释至刻度，混匀。

以上标准溶液均可作为储备液（母液）保存，需用浓度较稀的溶液（工作溶液）时，可按使用要求用适当溶剂稀释配制。如果储备液介质不符合使用要求（即稀释后原介质有影响，如不允许有 Cl^-、NO_3^- 存在），可采用适当方法改变介质（如用 H_2SO_4 冒烟等），或采用其他方法配制。

第五节　缓冲溶液的配制及应用

一、缓冲溶液及其应用

缓冲溶液通常是由一种弱酸及其弱酸盐，或弱碱及其弱碱盐所组成的混合溶液，它能够稳定溶液的酸度，减少其他因素对溶液pH值的影响。或者说，凡是具有能够在一定范围内自动调节和保持溶液的pH值几乎不变的作用的混合溶液都称为缓冲溶液。在化学分析和其他实际工作中都会经常用到缓冲溶液。

1. 缓冲溶液的作用原理

缓冲溶液的作用原理可以NaOAc-HOAc缓冲溶液为例做一简单说明。在NaOAc-HOAc缓冲溶液中存在下列平衡：

$$HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^- \qquad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

如果溶液中 H^+ 的浓度增大了，OAc^- 便与它起反应，生成HOAc，消耗 H^+，从而不使 H^+ 浓度明显增加；反之，当溶液中引入少量 OH^- 时，OH^- 与 H^+ 作用生成 H_2O，HOAc便发生离解，以补偿 H^+ 的消耗。这样，溶液的pH值就不易受外界或反应产生的 H^+ 或 OH^- 的影响，而保持酸度相对稳定，即所谓的缓冲作用。当然，缓冲作用是有一定限度的。

2. 缓冲溶液的特性

1）缓冲溶液中的酸（碱）及其盐浓度越大，则缓冲容量越大。但在实际工作中，在缓冲容量允许的情况下，尽量配制得稀一些，一方面节省试剂，另一方面可减少干扰的引入。

2）加入（或反应产生）少量的酸碱时，溶液的pH值基本稳定。缓冲溶液的有效范围为 $pH = pK_a \pm 1$ 或 $pOH = pK_b \pm 1$。

3）缓冲溶液稀释后溶液的pH值基本不变，但也不能过分稀释，否则会由于酸（碱）的离解及离子强度的变化而使pH值改变，同时还会影响缓冲容量。

4）缓冲溶液的pH值取决于 pK_a（pK_b），也与酸（碱）、盐的浓度或其比值有关。

当比值等于1时，缓冲容量最大。在所用的弱酸（碱）确定后，即 pK_a（pK_b）已定，则pH值只与酸（碱）及盐的浓度有关。所以可以通过改变酸（碱）及盐的浓度的方法配制各种不同pH值的缓冲溶液。

5）缓冲溶液的pH值受温度的影响。

3. 缓冲溶液的应用

缓冲溶液主要应用于那些需严格控制pH值的反应及操作过程中，如化学分析中的络合滴定、吸光光度法及定量分离等，但必须注意到可能引入的干扰影响。例如，用EDTA络合滴定法测定铝时，采用六次甲基四胺-盐酸缓冲体系比采用NaOAc-HOAc体系好，因为 OAc^- 对铝有一定的络合作用（副反应）。

二、缓冲溶液pH值的计算

1. 强酸（碱）体系

$$pH = -\lg[H^+], pOH = -\lg[OH^-]$$

2. 弱酸-弱酸盐体系

$$pH = pK_a - \lg\frac{c_{酸}}{c_{盐}} \tag{1-13}$$

3. 弱碱-弱碱盐体系

$$pH = 14.0 - pK_b + \lg\frac{c_{碱}}{c_{盐}}$$

例14　称取 $NaOAc \cdot 3H_2O$（$M_B = 136.1g/mol$）100g溶于水中，加入13mL HOAc（$c = 6mol/L$），用水稀释至500mL，其pH值为多少？（$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$）

解　先计算此缓冲溶液NaOAc－HOAc中盐及酸的浓度：

$$c(HOAc) = \frac{cV_1}{V_2} = \frac{6mol/L \times 13mL}{500mL} = 0.156mol/L$$

$$c(NaOAc \cdot 3H_2O) = \frac{m}{M_B V_2} = \frac{100g}{136.1g/mol \times 0.5L} = 1.47mol/L$$

代入式（1-13）计算，即得：

$$\begin{aligned} pH &= pK_a - \lg\frac{c_{酸}}{c_{盐}} = -\lg 1.8 \times 10^{-5} - \lg\frac{0.156}{1.47} \\ &= 4.74 + 0.97 \\ &= 5.71 \end{aligned}$$

三、常用缓冲溶液的配制

1. 缓冲溶液的pH值范围

任何缓冲溶液都有一个有效的缓冲范围，这个范围大概就在 pK_a（或 pK_b）两侧各一个pH单位之内，超出这个范围越远，缓冲容量越小，甚至于不能起到缓冲作用。表1-3列出了常用缓冲溶液的pH值范围，使用时应注意。

2. 实验室常用缓冲溶液的配制

实验室常用缓冲溶液的配制方法见表1-4。

表 1-3 常用缓冲溶液的 pH 值范围

缓冲溶液的组成	pH 值范围	缓冲溶液的组成	pH 值范围
盐酸-氨基乙酸	1.0 ~ 3.7	磷酸二氢钠-磷酸氢二钠	5.9 ~ 8.0
一氯乙酸-氢氧化钠	2.0 ~ 3.8	盐酸-三乙醇胺	6.7 ~ 8.7
盐酸-邻苯二甲酸氢钾	2.2 ~ 4.0	硼酸-硼砂	7.0 ~ 9.2
柠檬酸-氢氧化钠	2.2 ~ 6.5	盐酸-三羟甲基氨基甲烷（Tris）	7.2 ~ 9.0
甲酸-氢氧化钠	2.8 ~ 4.6	硼酸-氢氧化钠	8.0 ~ 10.0
丁二酸-硼砂	3.0 ~ 5.8	氨基乙酸-氢氧化钠	8.2 ~ 10.1
苯甲酸-苯甲酸钠	3.4 ~ 5.1	氯化铵-氨	8.3 ~ 9.2
乙酸-乙酸钠	3.7 ~ 5.6	盐酸-乙醇胺	8.6 ~ 10.4
邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠	4.0 ~ 6.2	硼砂-氢氧化钠	9.2 ~ 11.0
盐酸-六次甲基四胺	4.0 ~ 6.2	碳酸氢钠（或盐酸）-碳酸钠	9.2 ~ 11.0
磷酸二氢钾-氢氧化钠	5.8 ~ 8.0	硼砂-碳酸钠	9.2 ~ 11.0
磷酸二钾-硼砂	5.8 ~ 9.2	磷酸氢二钠-氢氧化钠	11.0 ~ 12.0

表 1-4 实验室常用缓冲溶液的配制方法

pH 值	配制方法
<2	在 pH 值小于 2 时，适当稀释强酸性溶液，必要时用 1mol/L 的 HCl 或 HNO_3 调至所需浓度
3.0	将 9.45g $ClCH_2COOH$ 及 6.8g NaOAc · $3H_2O$ 溶于水，以水稀释至 1500mL
4.0	将 20g NaOAc · $3H_2O$ 溶于水，加 134mL 6mol/L 的 HOAc，以水稀释至 500mL
4.5	将 32g NaOAc · $3H_2O$ 溶于水，加 68mL 6mol/L 的 HOAc，以水稀释至 500mL
5.0	将 50g NaOAc · $3H_2O$ 溶于水，加 34mL 6mol/L 的 HOAc，以水稀释至 500mL
5.4	将 400g $(CH_2)_6N_4$ 溶于 1000mL 水，加 100mL HCl
5.7	将 100g NaOAc · $3H_2O$ 溶于水，加 13mL 6mol/L HOAc，以水稀释至 500mL
7.0	将 77g NH_4OAc 溶于水，以水稀释至 500mL
7.5	将 66g NH_4Cl 溶于水，加 1.4mL 浓氨水，以水稀释至 500mL
8.0	将 50g NH_4Cl 溶于水，加 3.5mL 浓氨水，以水稀释至 500mL
8.5	将 40g NH_4Cl 溶于水，加 8.8mL 浓氨水，以水稀释至 500mL
9.0	将 35g NH_4Cl 溶于水，加 24mL 浓氨水，以水稀释至 500mL
10.0	将 27g NH_4Cl 溶于水，加 175mL 浓氨水，以水稀释至 500mL
<12	适量的 1mol/L NaOH 或 KOH

四、pH 标准溶液

所谓 pH 标准溶液，是指具有准确 pH 值的缓冲溶液。它的 pH 值受温度的影响。

在进行分析化验时，要确切知道溶液的 pH 值，可用 pH 计来测量，这时就必须采用标准溶液来校正仪器（定位）。目前，已被国际上规定用作测量溶液 pH 值的标准缓

冲溶液的 pH 值见表 1-5。

表 1-5　标准缓冲溶液的 pH 值（0～95℃）

温度/℃	0.05mol/L $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	$KHC_4H_4O_6$（25℃饱和溶液）	0.05mol/L $KHC_8H_4O_4$	0.01mol/L $Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O$	0.025mol/L KH_2PO_4-0.025mol/L Na_2HPO_4
0	1.666	—	4.003	9.464	6.984
5	1.668	—	3.999	9.395	6.951
10	1.670	—	3.998	9.332	6.923
15	1.672	—	3.999	9.276	6.900
20	1.675	—	4.002	9.225	6.881
25	1.679	3.557	4.008	9.180	6.865
30	1.683	3.552	4.015	9.139	6.853
35	1.688	3.549	4.024	9.102	6.844
38	1.691	3.548	4.030	9.081	6.840
40	1.694	3.547	4.035	9.068	6.838
45	1.700	3.547	4.047	9.038	6.834
50	1.707	3.549	4.060	9.011	6.833
55	1.715	3.554	4.075	9.895	6.834
60	1.723	3.560	4.091	8.962	6.836
70	1.743	3.580	4.126	8.921	6.845
80	1.766	3.609	4.164	8.885	6.859
90	1.792	3.650	4.205	8.850	6.877
95	1.806	3.674	4.227	8.833	6.886

第二章

钢铁及铁合金的分析方法

第一节　冶金产品化学分析方法的一般规定

1）所用分析天平除特殊说明外，其感量应达到0.1mg。容量器具（容量瓶、滴定管、移液管、比色管等）应优先选用国家标准A级产品。

2）冶金产品化学分析方法标准中所有操作除特殊说明外，均在玻璃器皿中进行。

3）配制储存试剂溶液时应使用硬质玻璃容器；对玻璃有腐蚀性的试剂、容易分解的试剂，应指明使用何种材料的容器储存，储存时的注意事项及储存时间，如：“高压聚乙烯塑料瓶”“棕色瓶”等。

4）测定所用的试剂，如无特殊说明，一般应使用符合国家标准或行业标准的分析纯试剂，如能保证不降低测定准确度，其他纯度级的试剂也可采用。标准溶液一般以基准物质或有足够纯度、稳定性和组成唯一的试剂制备，或用一些其他方法标定。

5）冶金产品化学分析方法标准中所载入的液体试剂，除注明外，均指该试剂的市售溶液，并在该试剂名称后注明密度和浓度（指不能用密度表示者）。含结晶水的固体试剂，必须在其名称后写出分子式。

6）配制溶液与分析过程中所用的水为蒸馏水、去离子水或相当纯度的水。标准中所配制的溶液除注明溶剂外，均指水溶液。

7）由液体试剂配制的非标准溶液的含量以（V_1+V_2）表示，即将体积为V_1的特定溶液加入体积为V_2的溶剂中。

8）由固体试剂按比例相混合，是指质量之比。

9）由固体试剂配制的非标准溶液的含量用质量浓度表示，单位为g/L或mg/mL。

10）冶金产品化学分析方法标准滴定溶液的浓度单位为mol/L（注明物质的基本单元）。

标准溶液的浓度单位应以mol/L、g/L或其倍数表示。标准系列溶液的换算系数、标准溶液的浓度（单位为mol/L），均应保留四位有效数字。

11）配制标准溶液或标准滴定溶液时，需标定的标准滴定溶液应在标准滴定溶液的名称及配制方法的下面注明标定方法。若配制和标定方法已制成标准，也可执行相

应的标准。

12）标准系列溶液，应取标准储存溶液逐级稀释配制而成，一般在使用时配制。

13）冶金产品化学分析方法标准中的“灼烧或烘干至恒重”，如无特殊说明，是指灼烧或烘干及冷却等操作重复进行至最后两次所称量之差不大于0.0003g。

14）冶金产品化学分析方法标准中的“干过滤”，是指溶液用干滤纸和干漏斗过滤于干燥容器中，并弃去最初部分滤液。

15）空白溶液应按分析方法要求进行。

16）冶金产品化学分析方法标准中的温度表示使用摄氏温度（单位为℃）。一般情况下，常温是15～25℃，室温是5～35℃。除另有规定外，冷处是指温度为1～15℃的地方，温水是指40～60℃的水，热水或热溶液的温度为70～80℃，冷水的温度在15℃以下。

第二节　钢铁的化学分析方法

一、碳的测定

碳在钢铁中主要以两种形式存在：一种是化合碳，即碳以化合形态存在，主要以铁的碳化物和合金元素的碳化物形态存在，如Fe_3C、Mn_3C、WC、W_2C、VC、MoC、TiC等；另一种是游离碳，如铁碳固溶体中的碳、无定形碳、石墨碳、退火碳，统称为游离碳。钢中的碳一般以化合碳为主，游离碳只存在于铁及经退火处理的高碳钢中。化合碳和游离碳量的总和称为总碳量。在分析含有较多游离碳的铸铁等试样时，应特别注意样品的代表性和均匀性。

游离碳一般不与酸起作用，而化合碳能溶解于酸。这正是将两者分离与测定的依据。在成分分析中通常只测两者的总量。

有些合金元素的碳化物比较难溶于酸中，为使其完全分解，需采取适当的措施：

1）在加热情况下，用盐酸或硫酸处理，待金属完全溶解后，小心加入氧化剂（如硝酸、过硫酸铵、高锰酸钾、过氧化氢等），使碳化物分解完全。

2）试样先用硫酸、硫磷酸、王水等溶解，然后加热，当冒硫酸白烟时，小心滴加浓硝酸氧化分解碳化物。

3）试样用盐酸、硝酸、盐硝酸或盐酸-过氧化氢处理后，加入高氯酸冒烟，以分解稳定的碳化物。

总碳量的测定方法有很多，但都是将试样置于高温炉（如管式炉、高频炉或电弧炉等）中通氧燃烧，使之转化为二氧化碳后再用适当的方法测定，如气体容量法、吸收重量法、电导法、库仑法、非水滴定法、气相色谱法、微压法、红外吸收法等，目前应用最多的是红外吸收法、气体容量法。

1. 燃烧气体容量法

（1）方法提要　试样与助熔剂在高温（1200～1350℃）的管式炉内通氧燃烧，碳被完全氧化成二氧化碳。混合气体用除硫剂（粒状的活性二氧化锰或钒酸银）除去二

氧化硫后进入有酸性或中性封闭液的量气管，然后用氢氧化钾溶液吸收二氧化碳，再测量剩余气体的体积。吸收前后气体体积之差即为二氧化碳的体积，经温度、压力校正，计算出实际的碳含量。

（2）试剂和仪器

1）助熔剂：锡粒、铜、氧化铜、五氧化二钒、纯铁等。各助熔剂中碳的质量分数一般均小于0.005%，在使用前做空白试验，并在最后的结果中将空白试验结果扣除。

2）氧气：普通氧，纯度不低于99.5%(体积分数)。

3）除硫剂：粒状的活性二氧化锰（钒酸银）。

4）封闭液

A液：硫酸封闭液，即1000mL水中加1mL硫酸（密度为1.84g/mL），滴加数滴甲基橙溶液（1g/L）至呈稳定的浅红色。

B液：氯化钠封闭液，即将26g氯化钠溶于74mL水中，滴加数滴甲基橙溶液（1g/L），滴加硫酸溶液（1+2）至呈稳定的浅红色。

5）高锰酸钾-氢氧化钾溶液：将30g氢氧化钾溶于70mL高锰酸钾饱和溶液中。

6）玻璃棉。

7）吸收液：氢氧化钾溶液（400g/L）。

8）仪器设备：气体容量法定碳装置如图2-1所示。

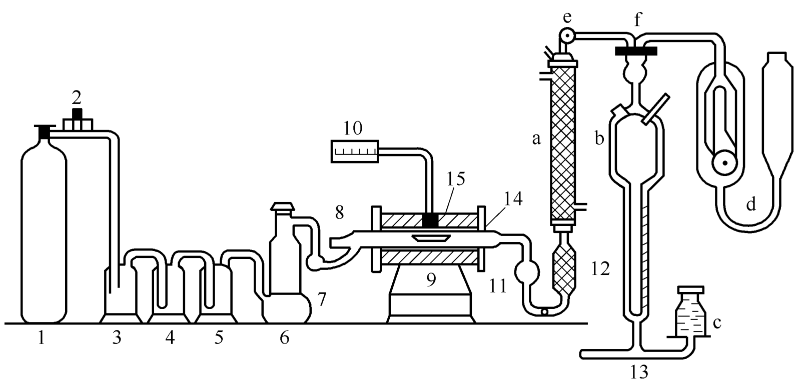


图2-1 气体容量法定碳装置

1—氧气瓶 2—分压表（带流量计和缓冲阀） 3—缓冲瓶 4—洗气瓶Ⅰ 5—洗气瓶Ⅱ 6—干燥塔 7—供氧活塞 8—玻璃磨口塞 9—管式炉 10—温度控制器（或调压器） 11—球形干燥管 12—除硫管 13—容量定碳仪（包括蛇形管a，量气管b，水准瓶c，吸收器d，小活塞e，三通活塞f） 14—瓷管 15—瓷舟

（3）分析步骤 装上合适的瓷管，接通电源，升温。一般来说，碳素钢、铁以及低合金钢试样应将温度控制在1200～1250℃，而高合金钢、高温合金和铁合金至少应控制在1350℃。

操作前应先通氧气进行气密性检查，以检查整个装置的管路和活塞是否漏气。调节并保持仪器装置处于正常的工作状态。在更换水准瓶内的封闭液、玻璃棉、除硫剂

和高锰酸钾-氢氧化钾溶液后，均应先燃烧几次高碳试样，使整个管路中的二氧化碳达到吸附饱和后才能开始工作。

空白试验：开始分析前一般先燃烧几个废样，使吸收瓶、水准瓶内的封闭液与待测气体的温度基本一致。取空瓷舟，加入与试样测量时等量的助熔剂，按试样操作过程进行操作，直至得到稳定的空白试验值。

试样测量：视碳含量高低按表 2-1 称取一定量的试样置于瓷舟中，再取适量的助熔剂尽可能地覆盖整个试样。铁、碳素钢、低合金钢用 0.25 ~ 0.5g 锡粒、铜或氧化铜；高合金钢、高温合金和铁合金用 0.25 ~ 0.5g 锡粒 + 铁粉（1 + 1）、氧化铜 + 铁粉（1 + 1）或五氧化二钒 + 铁粉（1 + 1）。

表 2-1　试样量

碳含量（质量分数,%）	试　样　量
0.10 ~ 0.50	2.00g ± 0.01g，精确至 5mg
0.50 ~ 1.00	1.00g ± 0.01g，精确至 1mg
1.00 ~ 2.00	0.50g ± 0.01g，精确至 0.1mg

打开橡胶塞，先将装好试样和助熔剂的瓷舟放入瓷管内，然后用长钩将其推至瓷管的高温区的中部，立即塞紧塞子，预热 45s ~ 1min，按照定碳仪的操作规程操作，记录读数（二氧化碳体积或含量)，并从读数中扣除空白试验值。

用长钩将瓷舟拉出，检查试样是否燃烧完全，若熔渣不平或熔渣断面有气孔，则表明试样燃烧不完全，需重新测定。

（4）结果计算　当标尺的读数为体积（mL）时，按式（2-1）计算碳的质量分数。

$$w(\mathrm{C}) = \frac{AVf}{m} \times 100\% \tag{2-1}$$

式中　A——温度为 16℃，气压为 101.3kPa 时，封闭液液面上每毫升二氧化碳中碳的质量（g）。用硫酸封闭液封闭时，A 值为 0.0005000g，用氯化钠封闭液封闭时，A 值为 0.0005022g；

V——吸收前与吸收后气体的体积差，即二氧化碳的体积（mL）；

f——温度、气压校正系数，采用不同的封闭液时其值不同，详见 GB/T 223.69—2008；

m——试样的称样量（g）。

当标尺的刻度是碳的质量分数（如有的定碳仪把 25mL 体积刻成碳的质量分数为 1.250%，有的把 30mL 体积刻成碳的质量分数为 1.500%）时，按式（2-2）计算碳的质量分数。

$$w(\mathrm{C}) = \frac{Axf\,20}{m} \times 100 \tag{2-2}$$

式中　A、f、m——所代表的意义与标尺刻度是体积时的相同；

x——标尺读数（碳含量）换算成二氧化碳气体体积（mL）的系数（即 25/1.250 或 30/1.500）。

2. 高频感应炉燃烧红外吸收法

（1）方法提要　试样在高频感应炉中通氧气燃烧，试样中的碳转化成 CO_2，硫转化成 SO_2。随着氧气流经红外吸收池，分别测量 CO_2 和 SO_2 对特定波长红外线的吸收值，其吸收值与流经的 CO_2 和 SO_2 的量遵循朗伯-比尔定律，通过标准物质校正，计算碳和硫的质量分数。

（2）试剂

1）丙酮，蒸干后残渣的质量分数应小于0.0005%。

2）环己烷，蒸干后残渣的质量分数应小于0.0005%。

3）惰性磁珠，用氢氧化钠饱和的烧结黏土，粒度为0.7～1.2mm，用于吸收 CO_2。

4）纯铁催化剂，粒度为0.4～0.8mm，碳和硫的质量分数分别小于0.001%。

5）高氯酸镁，试剂级，粒度为0.7～1.2mm，用于吸收水气。

6）氧气，高纯（质量分数大于99.5%），用一个管装上氧化催化剂（氧化铜或铂），并加热至600℃，后面接 CO_2 和水的吸收剂来驱除氧气中的有机污染物。

7）铂和铂硅胶，加热到350℃使 CO 转化成 CO_2。

8）助熔剂，铜、钨锡或钨用于测碳，钨用于测硫，粒度为0.4～0.8mm，碳和硫的质量分数分别小于0.001%和0.0005%。

9）纤维棉，用于吸收 SO_3。

10）钢铁有证标准物质（CRMs），所有用于校准和验证的标准物质必须由国际公认的组织认证，并且通过一个或多个国家或国际实验室间的测试项目充分验证过。

11）钢铁标准物质（RMs），用于本方法统计过程控制的标准物质，不必是有证的，但必须由认证机构或使用该物质的实验室提供足够的均匀性数据，以确保给出控制数据的有效性。

（3）仪器装置

1）高频感应炉加热红外碳硫吸收仪：由气源，高频感应炉，控制、检测及数据处理系统组成。红外吸收光谱法测定碳、硫含量的流程图如图2-2所示。

2）电子天平：感量为0.1mg或1mg，电子天平连接于红外碳硫吸收仪，其称量值可自动（或必要时手动）输入仪器的检测和数据处理系统。

3）瓷坩埚：按照所用仪器厂商的规定，能够在高频感应炉中燃烧，不产生含碳和硫的化学物质，使空白值控制在特定范围内。碳和硫的污染物通常可通过在空气中将坩埚置于电炉中燃烧除去，1000℃燃烧时间不少于40min，1350℃燃烧时间不少于15min，然后将坩埚取出，置于干净的耐热盘中，冷却2～3min，最后将坩埚储存于干燥器中。

（4）仪器调试　按照厂家说明书组装仪器，并准备操作。检查燃烧单元和测量单元的气密性。在校准仪器和测量空白前，用能测量出碳和硫含量的样品及助熔剂按规定至少测定5次。

（5）试样的制备　试样粒度应大小一致，不能小于0.4mm，试样不应有油脂及其

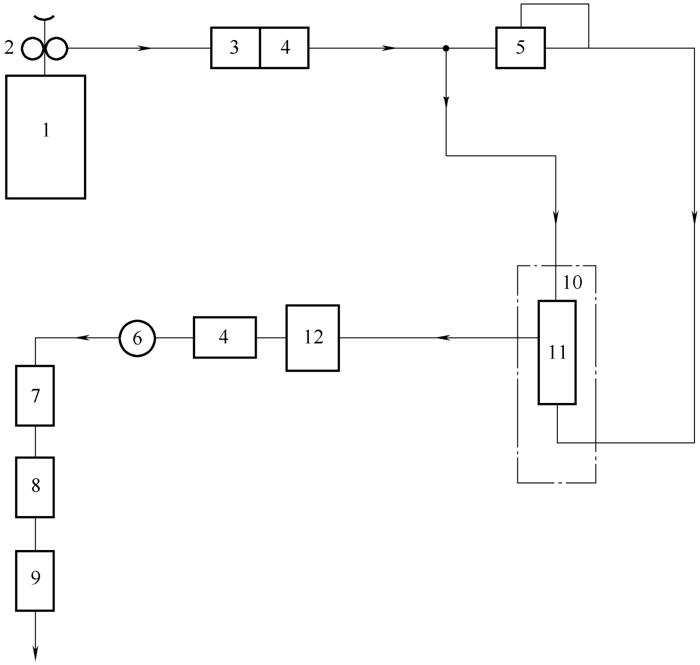


图 2-2　红外吸收光谱法测定碳、硫含量的流程图

1—氧气瓶　2—总压阀和分压阀　3—氢氧化钠饱和黏土　4—高氯酸镁　5—调节器　6—气体流量计
7—CO 和 CO_2 转化器　8—SO_3 捕集器　9—IR 池/读出装置　10—感应炉　11—燃烧区　12—灰尘捕集器

他污染物，尤其是使试样增碳和增硫的污染物。分析和校准的试样粒度应一致，并符合厂家要求。

沾污或碳质量分数小于 0.02% 的试样应使用丙酮、环己烷或其他合适的溶剂清洗，并于 70～100℃ 干燥，称量，精确至 1mg。根据高频感应炉的容量和待测物的含量称取适当的试样量。

（6）校准

1）建立校准范围，选择有证标准物质（CRMs）。使用本方法确立实验室中要分析碳、硫的总含量范围，并将其分为表 2-2 所列的几个部分，并用有证标准物质进行仪器校准。

表 2-2　碳的校准范围

仪器范围设定	碳校准范围（质量分数,%）	硫校准范围（质量分数,%）
Ⅰ	0.005～0.120	0.0005～0.0500
Ⅱ	0.10～1.25	0.030～0.33
Ⅲ	1.0～4.3	—

如果分析上不需要，实验室不必将上述碳的校准范围都校准，最后为满足分析任务的要求，可适当偏离这些范围。灵活匹配校准范围可同时测定碳和硫的含量。选择一套有证参考物质来校准和验证。每个校准范围至少应包括最高点、最低点和两个四分位点。另外，选一个碳、硫含量很低的有证标准物质来测空白值。

2）测定空白值。对每一仪器范围称取选定质量的助熔剂（精确至5mg），置于坩埚中，加入称取的钢铁有证标准物质以测量碳、硫空白值。将钢铁有证标准物质的质量值输入仪器质量补偿器，开始分析。重复测定3次以上，取平均值，再减去钢铁有证标准物质的碳或硫含量，即是空白值。如果空白值大于0.002%，标准偏差大于0.0005%，则应找出其原因并做相应处置，然后重新测定，符合要求后根据厂家说明书输入平均空白值。若有必要，则可以调节助熔剂用量。如果仪器不能自动校准空白值，则在计算前，应从总结果中减去空白值。

3）建立校准曲线。按照上述给出的浓度范围，选择有证标准物质，按厂家说明书输入测定的空白值，如果仪器没提供多重曲线拟合程序，则按厂家说明书进行校准，并立即按未知样品分析所有的校准试样。按厂家的要求评定分析结果。进行下一步试验前，修正无关联的因素。

（7）样品分析　将盛有试样和助熔剂的陶瓷坩埚置于坩埚支架上，按仪器操作说明操作，分析结束后读取碳、硫的分析结果。在试样分析过程中和分析结束后应再对校准用的标准物质进行分析，如果标准物质的测量结果都在控制的允许差范围内，则试样分析结果有效。

分析完成后，对燃烧管进行手动或自动清扫，准备下一次分析。

3. 游离碳测定法

（1）方法提要　试样经稀硝酸、氢氟酸或氟化氢铵分解，以破坏化合碳，从而使游离碳析出，然后用石棉过滤分离，将游离碳和石棉一起移入瓷舟中，干燥、燃烧，将碳完全氧化成二氧化碳，根据游离碳含量，选择适当的测定方法（多用气体容量法）测定。

本方法适用于生铁、铸铁及不含钨的钢中游离碳的测定，测量范围为0.03%～5.0%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硝酸银溶液（1%）：称取1g硝酸银溶于100mLHNO_3溶液（1+100）中。

2）酸洗石棉：将其预先在1000℃的氧气流中燃烧后备用。

（3）分析步骤　称取试样（随同试样做试剂空白）置于250mL烧杯中，加硝酸溶液（1+1）（其用量见表2-3），立即盖上表面皿，待剧烈反应停止后加热1～2min，在溶解将近完毕时，用水冲洗并移去表面皿，加1～2mL氢氟酸或0.3g氟化氢铵，使试样溶解完全，再继续加热溶解，并煮沸5min，加100mL热水，再煮沸10min。

趁热用已铺好酸洗石棉的古氏坩埚，用倾注法，减压过滤。用热水洗5次或6次，并将所有的游离碳全部移至石棉滤层上，停止抽气。加10mL氢氧化钠溶液（5%），保持4～5min后再抽滤，用盐酸溶液（5+95）洗5次或6次，然后用热水洗涤游离碳

及石棉滤层，直至无氯离子为止（可收集 2mL 滤液于试管中，加 1 滴硝酸银溶液进行检查）。

表 2-3　游离碳测定法称样量及硝酸加入量

含量（质量分数,%）	称样量/g	加硝酸溶液（1+1）的量/mL
0.03～0.05	7.000	80
>0.05～0.2	4.000	60
>0.2～0.5	2.000	40
>0.5～1.0	1.000	30
>1.0～3.0	0.3000	20
>3.0～5.0	0.2000	20

取下坩埚，将石棉层及游离碳全部移至瓷舟内（附着于坩埚壁上的游离碳，可用一小块石棉以玻璃棒或镊子将其擦出），将瓷舟置于 120～140℃ 烘箱中干燥 30～45min，取出，根据游离碳含量，选择适当的方法进行测定（燃烧温度控制在 1000℃），减去空白值，计算游离碳的含量。

（4）附注

1）对于片状或块状试样，其硝酸溶液（1+1）用量可按表 2-3 再补加 50% 的量。例如，称取 2g 试样，加 40mL 硝酸溶液（1+1），如果是块状试样，则应增加至 60mL。

2）对于粒度较大的试样，如厚片状、块状试样，在溶解时应用平头玻璃棒碾碎；对于难溶试样，在溶解过程中应不断加水以保持溶液体积不变。

3）石棉应铺平并应适量。若石棉过多，则过滤速度变慢，且瓷舟也装不下；若石棉过少，则容易跑滤。

4）称取生铁及铸铁等试样时，应按下述方法进行：将钻取的试样 100g，经 60 目筛及 100 目筛筛分（筛分时必须盖紧，避免石墨损失），分为粗、中、细三部分，然后按三部分所占的质量比，称取相应试样量。

5）总碳量与游离碳量之差，即为化合碳量。

二、硫的测定

硫在钢中主要以硫化物（FeS 和 MnS）的形式存在。一般认为，硫是钢中有害元素之一，在钢中偏析严重，恶化钢的质量。当硫以熔点较低的 FeS 形式存在时，将导致钢的热脆现象，降低钢的力学性能。为了防止因硫导致钢的热脆现象，钢中应有足够的锰，使其形成熔点较高的 MnS。此外，硫含量偏高时，对钢的耐蚀性及焊接性也有不利影响。然而，在某些钢（如易切削钢、磁钢）中加入适量的硫（有的质量分数高达 0.35%），却能起到改善切削性加工性能及磁性等作用。

由于硫在钢中易于偏析，因此取样时必须注意样品的代表性。钢中的硫化物一般易溶于酸中，在非氧化性酸中能生成硫化氢逸出；在氧化性酸中能转化成硫酸盐，硫化物在高温（1250～1350℃）下通氧燃烧，可转化为 SO_2 气体，能吸收特定波长的红

外线。

测定硫的方法很多，如：经典的硫酸钡重量法目前只用于高硫及高精度硫的测定（如标准物质定值分析）；燃烧—滴定法（如碘量法及中和法）具有简单、快速、适用面广、准确度良好的特点，因此是目前常用的方法，也是国内外的标准分析方法；高频感应炉燃烧红外吸收法具有测量精度高、分析速度快等特点，是目前广泛应用的方法。此外，还原蒸馏次甲基蓝光度法、四硼酸钠反滴定法，也是比较常用的分析方法。

1. 管式炉内燃烧后碘酸钾滴定法

（1）方法提要　试样与一定量的助熔剂在1250～1350℃的高温管式炉中通氧气燃烧，硫被氧化成二氧化硫气体，用酸性淀粉溶液吸收并以碘酸钾标准溶液进行滴定，根据碘酸钾的耗用量来计算硫的含量。

（2）试剂

1）氧气：普通氧，纯度不低于99.5%（质量分数）。若所用氧气中含有有机杂质，则必须在氧气净化装置之前增加一个加热温度至450℃以上的氧化催化剂［氧化铜（Ⅱ）或铂］管予以处理。

2）无水氯化钙（固体）。

3）碘化钾（固体）。

4）碱石棉。

5）硫酸（1.84g/mL）。

6）盐酸（1.19g/mL）。

7）玻璃棉。

8）助熔剂：铁粉、五氧化二钒等。

9）淀粉吸收液：称取10g可溶性淀粉（山芋粉），用少量水调成糊状，加入500mL沸水，搅拌加热煮沸后取下，稍冷后，加500mL水和2滴盐酸（ρ=1.19g/mL），搅拌均匀后静置澄清。使用时取25mL上层澄清液，加15mL盐酸（ρ=1.19g/mL），用水稀释到1L。

10）碘酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}KIO_3\right)=0.01mol/L\right]$：称取0.3560g（准确至0.1mg）碘酸钾（基准试剂）溶解于水中，加1mL氢氧化钾溶液（100g/L），移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

11）碘酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}KIO_3\right)=0.001mol/L\right]$：移取100mL碘酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}KIO_3\right)=0.01mol/L\right]$置于1000mL容量瓶中，加1g碘化钾固体，并摇匀溶解，稀释至刻度。此标准溶液适合于常规硫含量的滴定。

12）碘酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}KIO_3\right)=0.00025mol/L\right]$：移取25.00mL碘酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}KIO_3\right)=0.01mol/L\right]$置于1000mL容量瓶中，加1g碘化钾固体，并摇匀溶解，稀

释至刻度。此标准溶液适合于微量硫的滴定。

采用此方法测定硫的含量，影响结果的因素较多，一般在使用碘酸钾标准溶液前都必须进行该标准溶液对硫的滴定度的标定。方法如下：称取三份与所测试样钢种基本相似（最好含量也基本相近）的标准样品，在进行几个废样的燃烧后，按操作规程操作，三份标准样品所消耗的碘酸钾标准溶液毫升数的极差值不超过0.20mL，即可取其平均值。按式（2-3）计算碘酸钾标准溶液对硫的滴定度。

$$T=\frac{w(\text{S}_{标})m}{(V-V_0)\times 100} \tag{2-3}$$

式中　T——碘酸钾标准溶液对硫的滴定度（g/mL）；

w（$\text{S}_{标}$）——标准样品中硫的质量分数；

V——滴定标准样品时消耗碘酸钾标准溶液的平均体积（mL）；

V_0——滴定空白试样时消耗碘酸钾标准溶液的平均体积（mL）；

m——试样的质量（g）。

（3）仪器装置　管式炉燃烧法测定硫量的装置如图2-3所示。

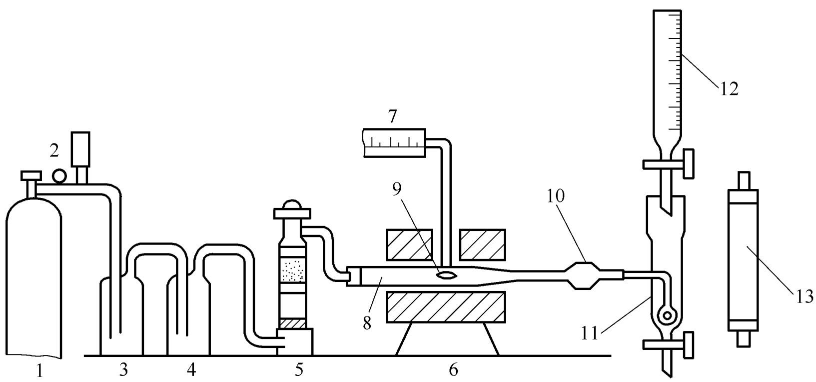


图2-3　管式炉燃烧法测定硫量的装置

1—氧气瓶　2—分压表（带流量计和缓冲阀）　3—缓冲瓶　4—洗气瓶　5—干燥塔　6—管式炉　7—温度控制器（或调压器）　8—瓷管　9—带瓷盖的瓷舟　10—球形干燥管　11—吸收杯　12—滴定管（25mL）　13—荧光灯（8W）

1）缓冲瓶（见图2-3中3）。

2）洗气瓶（见图2-3中4）：内盛硫酸（1.84g/mL），装入量约占瓶高度的1/3。

3）干燥塔（见图2-3中5）：上层装无水氯化钙，中间隔以玻璃棉，底部及顶端也铺玻璃棉。

4）管式炉（见图2-3中6）：附热电偶与温度自动控制器。

5）球形干燥管（见图2-3中10）：内装干燥的玻璃棉。

6）瓷管（见图2-3中8）：长约600mm，内径为23mm（也可采用相近规格的瓷管），用带玻璃管的硅橡胶塞连接瓷管和内装脱脂棉的球形干燥管，再用医用橡胶管将干燥管与吸收杯连接起来。使用时先检查是否漏气并灼烧。

7）瓷舟：长度为 88mm 或 97mm，使用前必须在 1200℃ 的管式炉中通氧灼烧 2～4min，也可以于 1100℃ 以上的高温炉中灼烧 1h 以上。冷却后储于盛有碱石灰及无水氯化钙的未涂油脂的干燥器中备用。

8）滴定管：背白蓝线 A 级，25mL。

9）长钩：用低碳镍铬丝或耐热合金丝制成，用以推、拉瓷舟。

10）吸收杯（见图 2-4）。

（4）操作步骤

1）装上合适的瓷管，接通电源，升温。一般来说，碳素钢、铁以及低合金钢试样应将温度控制在 1250～1300℃，而中高合金钢、高温合金和精密合金升温至 1300℃ 以上。

2）操作前应先进行气密性检查：通氧气，检查整个装置的管路和活塞是否漏气。调节并保持仪器装置处在正常的工作状态。检测前均应先燃烧几次高硫试样，使整个管路中的二氧化硫达到吸附饱和后才能开始工作。

3）空白试验：取空瓷舟，加入与试样测量时等量的助熔剂，按试样操作过程进行操作，直至得到稳定的空白试验值。

4）滴定度的测定：选取合适的标准样品按操作方法进行测量，若几次试验耗用碘酸钾标准溶液的量基本稳定，则根据其耗用量计算该标准溶液对硫的滴定度 T。

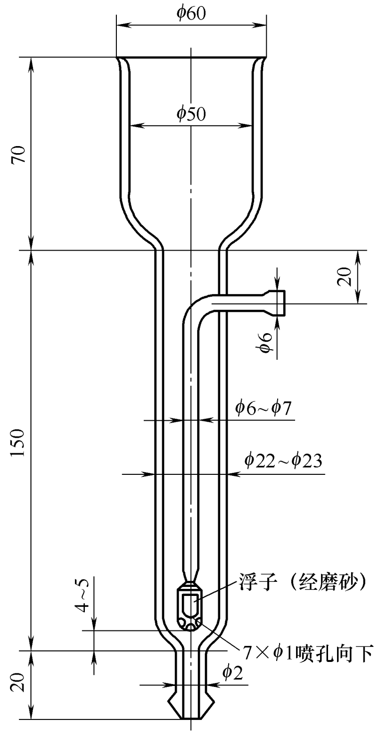


图 2-4　硫吸收杯

5）试样测量：视硫含量高低称取一定量的试样置于瓷舟中，再取适量的助熔剂尽可能地覆盖整个试样（助熔剂若为颗粒状，则至少保证瓷舟试样的两头有助熔剂）。

6）称量：按表 2-4 称取试样量。

表 2-4　试样量

碳含量（质量分数,%）	试　样　量
0.003～0.010	1.00g±0.01g，精确至 1mg
>0.010～0.050	0.50g±0.01g，精确至 1mg
>0.050～0.100	0.25g±0.01g，精确至 0.1mg
>0.100～0.200	0.10g±0.01g，精确至 0.1mg

7）助熔剂：生铁、碳素钢、低合金钢用 0.10～0.30g 五氧化二钒（粉状）；中高合金钢、高温合金和铁合金用 0.40～1.00g 五氧化二钒＋铁粉（3＋1），或 0.40～1.00g 二氧化锡＋铁粉（3＋4）。

8）调节起始颜色：向淀粉吸收液中加入25mL淀粉吸收液（10g/L），通氧气，用碘酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}KIO_3\right)=0.001mol/L\right]$滴定至淀粉吸收液呈浅蓝色，此色为起始颜色。在分析过程中，视样品中硫的实际含量适时地更换淀粉吸收液，并调节好起始颜色。

9）打开橡胶塞，先将装好试样和助熔剂的瓷舟放入瓷管内，再用长钩将其推至瓷管的高温区的中部，立即塞紧塞子，预热［铁、碳素钢、低合金钢预热时间不超过30s；中高合金钢、高温合金和铁合金预热时间约为1min］，通氧气燃烧。将燃烧后的气体导入吸收杯，待淀粉吸收液的蓝色开始褪色，立即用碘酸钾标准溶液进行滴定，滴定速度以使液面保持蓝色为佳。褪色速度变慢时，相应降低滴定速度至吸收液颜色与起始颜色一致。以间歇通氧三次颜色仍不改变为滴定终点。读取此时所消耗的碘酸钾标准溶液的体积。

10）关闭氧源，打开橡胶塞，用长钩将瓷舟拉出，检查试样是否燃烧完全。若熔渣不平或熔渣断面有气孔，则表明试样的燃烧不完全，必须重新测定。

（5）结果计算　按式（2-4）计算试样中硫的质量分数。

$$w(S)=\frac{T(V-V_0)}{m}\times100\% \tag{2-4}$$

式中　$w(S)$——硫的质量分数；

T——碘酸钾标准溶液对硫的滴定度（g/mL）；

V——滴定样品消耗碘酸钾标准溶液的体积（mL）；

V_0——滴定空白试验消耗碘酸钾标准溶液的体积（mL）；

m——试样的质量（g）。

三、氧的测定

通常情况下，氧在金属材料中是一种有害元素。钢中的氧主要以氧化夹杂物的形式存在。按其来源，氧化夹杂物又分为内生夹杂物和外来夹杂物。前者主要是由氧与脱氧剂或其他合金产生；后者主要是在冶炼过程中钢液与耐火材料、炉渣、残余空气接触，通过物理化学作用而形成的。钢液在凝固过程中，随着温度的降低，溶解度也逐渐降低，一部分氧与其他元素结合生成Al_2O_3、SiO_2、MnO、FeO等非金属夹杂物，另一部分形成分子状态的氧（O_2），少量O_2来不及逸出钢锭，以气泡的形式残留在金属中。非金属夹杂物破坏了金属结构的连续性，使得钢材的性能变差。当氧的含量增加时，钢的冲击韧性大大降低，疲劳寿命降低化。较高含量的氧会使轴承钢的寿命缩短。

钢中氧的测定方法有浓差电池法、恒电流库仑法、气相色谱法和红外吸收法等。红外吸收法具有测量精度高、分析下限低和没有污染的特点，是目前冶金材料氧分析广泛应用的方法。在此介绍脉冲加热惰性气体熔融红外吸收法。

（1）方法提要　将预先制备好的试样，投入处在氦（或氩）气流中的石墨坩埚中，用低压交流电直接加热至2300℃左右熔融，试样中的氧以一氧化碳的形式析出

(或经加热至400℃的稀土氧化铜转化成二氧化碳)，导入红外线检测器进行测定。

(2) 试剂

1) 氦（或氩）气：纯度在99.99%(质量分数）以上。

2) 动力气：氮气、氩气或压缩空气，其杂质（油或水）小于0.5%，当使用氧氮联测时不使用氮气。

3) 四氯化碳（或乙醚)、丙酮。

4) 稀土氧化铜。

5) 真空油脂。

6) 无水高氯酸镁。

7) 碱性活性陶土。

8) 玻璃棉。

9) 氧有证标准物质。

10) 石墨坩埚，适用于仪器电极炉加热的高纯石墨坩埚，一次性使用。

(3) 仪器装置　脉冲加热红外线吸收仪，如图2-5所示。

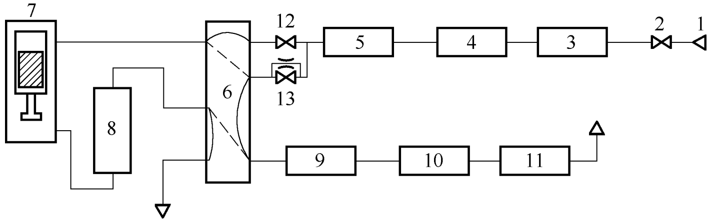


图2-5　脉冲加热红外线吸收仪示意图

1—氦（或氩）气　2、12—电磁阀　3—脱气净化气　4—碱石棉　5—高氯酸镁
6—转心阀　7—脉冲加热炉　8—玻璃棉　9—稀土氧化铜　10—流量控制器
11—CO_2（或CO）红外检测器　13—稳压器

(4) 分析步骤

1) 制样：将试样加工成直径约为ϕ5mm，长度大于30mm的圆棒，表面粗糙度值在Ra3.2μm以下。碳化硅纱布和鹿皮在800r/min左右的转速下依次抛光至Ra1.6μm以下，抛光后用剪线钳剪去端部，剪去所需长度，在超声波清洗器中用四氯化碳(或乙醚）和丙酮依次清洗3~7min，用热风吹干后置入干燥器中备用。经过洗涤的试样用干净的镊子夹取，不得用手触摸。车刀和剪线钳预先用四氯化碳（或乙醚）擦洗。

2) 试样量：称取经预处理的试样0.5~1.0g，精确至0.001g。

3) 空白试验：在分析前进行空白试验，即先将原空白值置零，再将石墨坩埚放在加热炉的下电极上，在温度高于2100℃时脱气，按照仪器说明书测定空白值，空白值应稳定和足够小，空白试验重复足够次数，记录最后三次稳定（并足够小）的空白值，取其平均值，按仪器操作说明输入空白值。在测定时仪器可自动扣除空白值。测定氧

含量小于0.0030%（质量分数）时，空白值应小于0.00005%。

有些仪器有空白校正程序，可以直接按照说明书进行空白校正。

4）仪器校准：根据试样品种和氧含量范围，选择氧有证标准物质进行校准，所用标准物质的氧含量略大于被分析试样的氧含量，三次校正值之间的极差值应小于重复性数值，否则应重新校准。

5）测定：将石墨坩埚置于熔融炉的下电极上，合上电极，在温度高于2100℃时进行脱气操作。在投料器中将试样加于石墨坩埚中，按仪器操作说明书进行操作。分析结束后读取氧的分析结果。在分析完成后取出石墨坩埚，用特制清洗刷清洗上、下电极，并更换石墨坩埚，准备下一次分析。

在试样分析过程中和分析结束后应再对校准用的标准物质进行分析，如果标准物质的测量结果都在控制的允许范围内，则试样分析结果有效。

四、氢的测定

金属中氢的含量很低，钢铁及合金中含氢量一般小于0.0010%（质量分数），如果超过0.0003%（质量分数）会出现“白点”或“氢脆”现象，易发生脆性断裂，裂纹在氢化物上成核并扩展，严重影响钢材的质量。热轧钢轨要求氢含量在0.00025%（质量分数）以下，而时速为300km/h的铁路用钢轨的氢含量应控制在0.00015%（质量分数）以下。航空工业所用的钛和钛合金、镍合金等材料对氢含量有更严格的要求。因此，氢在金属材料元素分析中占据重要地位。

钢中的氢主要来自冶炼过程炉料中的水分和潮湿的空气，通过与金属熔池和金属浇注接触，在金属被氧化的同时分解出氢，析出的氢溶解在金属相中。金属中的氢主要以间隙固溶体和化合物的形式存在，也有一些以分子状态存在于金属的缺陷中。

固体金属中的氢分为扩散氢和残余氢。扩散氢是指在常温下容易扩散损失掉的氢，而残余氢是必须通过加热才能释放出来的氢。氢一般与铁形成间隙固溶体，在钢中的溶解度随着温度和压力的下降而降低。

脉冲加热惰性气体熔融热导法测定氢是目前钢中氢分析广泛应用的方法。

（1）方法提要　将制备好的试样置于加样口内，投入经脱气的石墨坩埚中，在流动惰性气中高温熔融，析出的氢气与其他气体分离，通过热导池检测，根据热导率变化，计算出氢含量。

（2）试剂与仪器

1）高纯载气（质量分数为99.99%）：可以是氩气或氮气。

2）动力气：氮气、氩气或压缩空气，油或水含量小于0.5%，禁用可燃性气体。

3）丙酮、乙醚或四氯化碳。

4）无水高氯酸镁：颗粒试剂。

5）分子筛：性能满足测试要求。

6）Schutze 试剂。

7）石墨坩埚：适用于仪器电极炉加热的高纯石墨坩埚，一次性使用。

8）氢分析仪：具有电极炉、热导池测量系统、分析气流杂质去除装置以及辅助净化系统。

（3）分析步骤

1）取样和制样：在取样、样品保存和制样过程中必须避免氢的损失和受环境沾污。氢损失和样品温度、环境氢分压、样品保存时间有较大关系。

炉前取样时必须使用特制的取样装置，并使用必要的急冷措施。若取得的试样不立即分析，则需保存在干冰和液氮中，以避免氢的逸散。

在钢锭和型材上取样时，试样加工温度应低于50℃。

试样可用车床加工，边车边用乙醇冷却，也可缓慢打磨试样表面，除去沾污层。截取合适尺寸的条状试样，质量为0.5～2.5g。加工好的试样用丙酮、乙醚或四氯化碳清洗，自然风干或用冷风吹干，保存在干燥器中备用。

2）试样量：称取经预处理的试样0.5～2.5g，精确至0.001g。

3）空白试验：在分析前进行空白试验，即先将原空白值置零，再将石墨坩埚放在加热炉的下电极上，按照仪器说明书测定空白值，空白值应稳定和足够小，空白试验重复足够次数，记录最后三次稳定（并足够小）的空白值读数，取其平均值，按仪器操作说明输入空白值。在测定时仪器可自动扣除空白值。如果空白值异常高，则需找出污染源并加以消除。

当分析条件变化时，应重新测定空白值。

4）仪器校准：根据试样品种和氢含量范围，选择三个与试样同类的标准物质，按仪器操作说明依次进行校准。通常所用标准物质的氢含量略大于被分析试样的氢含量，经校准后测量另两个标准物质的氢含量。测量值与其标准值之差应在方法允许差和标准物质不确定度范围内，否则应对仪器进行再校准。

5）测定：将石墨坩埚置于熔融炉的下电极上，合上电极，按仪器说明书进行脱气操作。在投料器中将试样加于石墨坩埚中，按仪器说明书进行测量。分析结束后读取氧的分析结果。样品分析完成后取出石墨坩埚，用特制清洗刷清洗上、下电极，并更换石墨坩埚，准备下一次分析。

在试样分析过程中和分析结束后应再对校准用的标准物质进行分析，如果标准物质的测量结果都在控制的允许范围内，则试样分析结果有效。

五、磷的测定

钢中的磷主要以固溶体和磷化物形态存在。磷化物有 Fe_3P、Fe_2P 等，极少量有时呈磷酸盐夹杂物存在。磷在钢中的分布具有不同程度的偏析现象，所以取样时应注意代表性。

通常情况下，磷是钢中的有害元素，它能使钢产生冷脆现象和降低钢的冲击韧性。因此，一般将磷含量控制在不大于0.06%（质量分数），在优质钢中控制在0.04%（质量分数）以下。但是磷也有可利用的一面，如与铜联合应用，能提高钢的耐蚀性（但降低其冷冲压性能）；与锰、硫联合应用，改善钢的切削加工性，在Y12钢中磷含量为0.08%～0.15%（质量分数）。

在测定磷时，分解试样时不能直接用还原性酸（如盐酸、硫酸等），否则，就可能有部分磷呈磷化氢而逸失，造成测定结果偏低，因此，必须用氧化性酸，如 HNO_3、HCl-H_2O_2 等进行分解。在试样处理过程中，应保证磷呈正磷酸（H_3PO_4）状态，并确保磷化物破坏完全及使聚磷酸盐解聚。

磷的测定方法有很多，如二安替比林甲烷磷钼酸重量法、磷钼酸铵-酸碱滴定法等，目前主要应用于高含量磷的测定及标准物质的定值分析。在日常分析中，主要以基于形成磷钼杂多酸的光度法为主，其中包括直接光度法和萃取光度法。氟化物-氯化亚锡及抗坏血酸-磷铋钼蓝分光光度法，由于操作简便、快速的特点，已广泛应用于炉前及例行分析。

1. 氟化钠-氯化亚锡磷钼蓝光度法

（1）方法提要　试样用王水溶解，高氯酸冒烟，以氧化磷及碳化物并使硅酸脱水，消除干扰和控制酸度，然后加钼酸铵，使之与磷酸生成磷钼杂多酸，用氟化钠络合铁，将氯化亚锡还原为磷钼蓝，以光度法测定。

本方法适用于碳素钢、高中低合金钢、生铁、精密合金、高速工具钢的炉前及日常快速分析。

（2）主要试剂

1）氟化钠-氯化亚锡溶液：在1000mL溶液中，含24g氟化钠、2g氯化亚锡，需要时可过滤。试剂配制后当天使用。经常使用时，可将氟化钠溶液大量配制，在使用时取部分溶液加入氯化亚锡。氯化亚锡能溶于氟化钠的溶液中，不可在用盐酸溶解氯化亚锡后加入，因为多量氯离子会使显色液不稳定。单独的氟化钠溶液可长期保存。

氯化亚锡也可以配制成20%的甘油（丙三醇）溶液储存：称取40g氯化亚锡，用180mL甘油溶解。该溶液可以使用半年。

在每100mL氟化钠溶液（2.4%）中，加入1mL氯化亚锡甘油溶液（20%），即可配得上述氟化钠-氯化亚锡溶液。

2）磷标准溶液：称取0.4584g经105℃干燥的 Na_2HPO_4（或0.4394g KH_2PO_4）溶于水中，加2mL硫酸溶液（1+1），置于容量瓶中稀释至1000mL，即得磷含量为0.1mg/mL的磷标准溶液。

标定：移取100mL溶液，加3mL镁合剂（在100mL溶液中含13g硫酸镁、7g硫酸铵），加几滴甲基红指示剂，将溶液保持在室温或用冰水冷却至低于室温，边搅拌边滴加氨水至指示剂呈黄色，继续搅拌数分钟至有沉淀出现（应避免玻璃搅棒刮烧杯壁），再加5~10mL氨水，再搅拌1~2min，放置过夜，用慢速滤纸过滤，用硝酸铵洗液（在100mL溶液中含5g硝酸铵、5mL氨水）洗涤，于铂坩埚或瓷坩埚中低温灰化，然后在1000~1050℃灼烧至恒量。每毫升标准溶液中的磷含量为：沉淀质量×0.278/100g。

移取部分溶液置于容量瓶中稀释10倍，即得10μg/mL的溶液。

（3）分析步骤　称取0.1g试样（生铁试样称取0.03g，补低磷纯铁标样至0.1g），加2~3mL王水，加热溶解，然后加2mL高氯酸，蒸发至冒白烟2~3min，冷却，加

8～10mL 硫酸溶液（3+97），再加 1.5mL 亚硫酸钠溶液（10%）还原铬、钒，煮沸。取下，立刻边摇边加入 5mL 钼酸铵溶液（5%），摇匀，立刻迅速加入 20mL 氟化钠-氯化亚锡溶液，摇匀，放置 3～6min，然后放在水浴中冷却至室温，于容量瓶中稀释至 50mL，用 1cm 或 2cm 比色皿，于波长 660nm 处，以水为参比，测定吸光度。

对于铬含量较高的试样，应制备空白参比溶液：于剩余显色液中滴加高锰酸钾溶液（3%）至溶液呈红色以氧化钼蓝，放置 1min 以上，滴加亚硫酸钠溶液（2%）或亚硝酸钠溶液（1%）至红色消退，或减去校正值（18% 铬约相当于 0.006% 磷）。

（4）校准曲线的绘制

1）用碳素钢或合金钢标准，按同样操作显色绘制校准曲线。

2）称取 0.1g 磷含量低的碳素钢标准数份，分别加磷标准溶液（10μg/mL）0mL、1.0mL、3.0mL、5.0mL、7.0mL、9.0mL、10.0mL（相当于含磷 0μg、10μg、30μg、50μg、70μg、90μg、100μg），按以上方法操作并绘制校准曲线。磷含量大于 0.08% 的曲线稍向浓度轴弯曲。

（5）附注

1）磷钼杂多酸还原为磷钼蓝，当无铁存在时，色泽呈纯蓝色，形成的磷钼杂多蓝很稳定；当有铁（0.02～0.1g）存在时，在放置过程中磷钼蓝色泽逐渐由纯蓝色转变为天蓝色，吸光度值下降。纯蓝色磷钼蓝向天蓝色磷钼蓝转变的速度随着温度升高而加快。如果加入氟化钠-氯化亚锡溶液后不立即冷却，而是在温热条件下（55～70℃）放置，那么这种转变可以在 2～3min 后完成；如果在 14℃ 放置，即使放置 20h 也不能完全转变。转化后获得的天蓝色至少可稳定 2h。

在炉前分析时，如果加入氟化钠-氯化亚锡溶液后，不经过流水冷却就加水稀释，并且显色液温度保持在 45～60℃，那么在开始 1～2min 内吸光度降低幅度是很大的，因此必须掌握读取吸光度的时间。如果先经流水冷却后再加水稀释，则吸光度比较稳定。

2）本方法测定钢铁中的磷含量时，砷含量小于 0.05%，不干扰。硅在一般含量时也不干扰，高氯酸冒烟后大部分硅已脱水。由于本方法采用氟化钠-氯化亚锡作还原剂，因此有较多的氟离子存在，少量铌、锆、钛不干扰测定。钨一般以钨酸的形式滤去（在高氯酸冒烟后过滤或显色后离心分离沉淀），但当试样中钨含量高（大于 10%）时，钨酸中将残留磷，使磷的测定结果偏低（偏低 0.001%～0.004%）。

要求准确测定时，可以回收钨酸中的磷：称取 0.5g 试样，用王水溶解，加 5mL 高氯酸，加热冒烟 2～3min，冷却，加入 20mL 硫酸溶液（1+9），加 6～7mL 亚硫酸钠溶液（10%）还原铬、钒，煮沸，过滤，用少量水洗涤沉淀，然后用少量热氢氧化钠溶液（5%）溶解钨酸，滤入原溶样瓶中，用少量水洗涤，再用少量热的盐酸溶液（1+4）洗涤，然后水洗。保持滤液体积约为 100mL，溶液应呈酸性（用刚果红试纸检验），加入 5mL EDTA 溶液（0.02mol/L）和 5mL 硫酸铍溶液（2%），加热，加氨水至呈碱性并过量 2～5mL，煮沸，冷却，过滤，用氨水（1+9）洗涤。

用上述原试样溶液，通过滤纸，以溶解氢氧化铍沉淀，然后用少量水洗涤，并于

容量瓶中稀释至50mL。吸取10mL溶液，煮沸，加钼酸铵溶液（5%），按上述方法显色、测定。

砷含量大于0.05%时稍有干扰，可使磷的测定结果偏高。可进行除砷处理：加1～2mL盐酸，再加5～10滴氢溴酸，加热至冒烟、冷却。110μg砷（相当于0.11%）经上述处理后残余12（加5滴氢溴酸）～6μg（加10滴氢溴酸）。冒烟时，应保持微沸状态，避免强烈冒烟，否则会影响酸度。

3）试验证明，用高氯酸冒烟氧化2～3min，磷可以全部氧化成正磷酸，无需再辅以高锰酸钾氧化。

4）锰对测定无干扰，但是测定高锰钢及锰铁试样时，必须用高氯酸冒烟15min以上，直至有明显标色的二氧化锰析出，否则结果会偏低。注意冒烟不要太激烈，以免酸蒸发，影响发色酸度。

2. 抗坏血酸还原-磷铋钼蓝分光光度法

（1）方法提要　试样经酸溶解后，用高锰酸钾或高氯酸氧化，使磷全部转化为正磷酸并破坏碳化物，然后在铋盐存在的情况下，用乙醇加速和稳定显色，用抗坏血酸将铋磷钼杂多酸还原为铋磷钼蓝，测其吸光度，求得分析结果。

本方法适用于各类钢铁材料中磷含量为0.001%～0.5%的测定。

（2）主要试剂

1）硫代硫酸钠溶液（10%）：在100mL溶液中加0.2g碳酸钠。

2）钼酸铵溶液（0.25%）：在1000mL溶液中加2mL氨水。

3）硝酸铋溶液（10%）：称取10g硝酸铋，加10mL硝酸，加80mL水。

4）抗坏血酸乙醇溶液（2%）：用乙醇溶液（1+1）配制。

5）稀硫酸溶液$\left[c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=6mol/L\right]$：将17mL浓硫酸稀释至100mL。

（3）分析步骤

1）碳素钢、低合金钢的测定：称取0.25g试样，加27mL硝酸溶液（1+3），加热溶解，煮沸，滴加高锰酸钾溶液（2%）氧化，微沸0.5～1min，加亚硝酸钠溶液（2%）至二氧化锰沉淀溶解，煮沸，驱除氧化氮，冷却，于容量瓶中稀释至50mL。

2）合金钢、铸铁、精密合金的测定：称取0.25g试样（铸铁可少一些），加5mL王水溶解，加3mL高氯酸，蒸发至冒白烟，氧化铬、钒，稍冷，加10mL稀硫酸溶液（6mol/L），加2～4mL亚硫酸钠溶液（10%），使铬还原，煮沸，冷却，于容量瓶中稀释至50mL。

吸取10mL溶液，置于50mL容量瓶中，加3滴硫代硫酸钠溶液，放置1min以上，加20mL钼酸铵溶液，加10mL抗坏血酸-乙醇溶液，加3滴硝酸铋溶液，用水稀释至刻度，在25℃放置10min，用3cm比色皿，于波长690nm处，以水为参比，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取工业纯铁或已知低磷、砷的钢，按上述条件溶解，稀释至50mL。吸取10mL溶液数份，分别加入磷标准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、2mL、3mL、4mL（相当于含磷0μg、10μg、20μg、30μg、40μg），同上显色，测定吸光度，

绘制校准曲线。

（5）附注

1）在分析操作中，加硫代硫酸钠后应立即加钼酸铵，有时会出现测定结果偏低的现象。硫代硫酸钠加3～10滴均可。

2）抗坏血酸与乙醇混合，一方面可加速和稳定显色，另一方面可减缓抗坏血酸的氧化，溶液可保存10天。当温度低时，显色后放置时间要长一些。

3）砷的干扰可用硫代硫酸钠掩蔽，但同时会降低磷显色的稳定性，特别是当温度高时及砷含量高的试样，应在显色后数分钟内测定吸光度。室温高时，显色放置1h后溶液会出现浑浊。本方法可用于钢铁中磷、砷的联测。

磷、砷联测：吸取10mL溶液，置于50mL容量瓶中，同上显色，但不加硫代硫酸钠溶液，以水为参比，测定吸光度。减去磷的吸光度后，以砷的校准曲线［分别吸取砷标准溶液（10μg/mL）0mL、1.5mL、3.0mL、4.5mL、6.0mL，相当于含砷0μg、15μg、30μg、45μg、60μg，显色后绘制而成］计算砷的含量。

由于砷的灵敏度仅为磷的1/3，因此分析误差较大，特别是磷高砷低的试样。

4）其他元素的干扰情况基本上同氟化钠-氯化亚锡磷钼蓝光度法。

3. 磷钒钼黄光度法

（1）方法提要　试样经酸溶解、高氯酸冒烟，以氧化磷破坏碳化物，在 $c(H^+)=0.2\sim1.6$mol/L的酸性介质中，磷酸与钒酸铵、钼酸铵生成磷钒钼黄杂多酸，借以光度测定。

本方法适用于钢铁中磷含量为0.1%～1%（质量分数）的测定。

（2）主要试剂

1）钒酸铵溶液（0.25%）：称取0.5g偏钒酸铵溶于100mL水中，加6mL硝酸，用水稀释至200mL。

2）钼酸铵溶液（5%）：称取50g钼酸铵，溶于600mL温水中，冷却，稀释至1000mL。如果溶液浑浊，应采用慢速滤纸过滤后使用。

（3）分析步骤　称取0.25～1.00g试样置于150mL锥形瓶中，加酸（碳素钢用稀硝酸，高合金钢用盐酸、过氧化氢或王水，必要时可加1滴氢氟酸）溶解后，加5mL高氯酸，加热至冒浓烟，取下，稍冷，加16mL硝酸溶液（1+3）、10mL水、10mL亚硫酸钠溶液（10%），煮沸片刻，取下，冷却至室温，用水稀释至50mL。

分取20mL试液两份，分别置于50mL容量瓶中，制成以下两种溶液：

1）显色溶液：加3mL钒酸铵溶液及6mL钼酸铵溶液。

2）参比溶液：加9mL水。

放置5min后，用1～3cm比色皿，于波长420～430nm处，测量吸光度，从校准曲线上求得结果。

（4）校准曲线的绘制　用标样绘制，或称取低磷钢种标准试样，按试样操作制得底液，分取20mL数份，分别加入不同量的磷标准溶液（0.2mg/mL）0mL、0.5mL、1mL、3mL、5mL（相当于含磷0mg、0.1mg、0.2mg、0.6mg、1.0mg），按分析步骤显

色与测量，以不加标准溶液的显色液为参比，绘制校准曲线。

（5）附注

1）磷钒钼黄杂多酸形成的最佳酸度 $c(H^+)=0.2\sim1.6mol/L$，对于含硅试样，酸度不宜低于 0.5mol/L，通常是 1mol/L。

2）砷、硅也能生成杂多酸，但是灵敏度很低，因此砷量小于或等于 2.5mg 时无干扰。大部分离子无干扰，本身呈色泽的离子，如铬、铜、铁等，可作空白参比液来抵消。

3）磷钒钼黄达到显色完全所需时间受温度的影响，在 20～30℃时，2～5min 已显色完全，但当室温低于 10℃时，必须放置 15～20min，反应方能完全。显色完全后，色泽极为稳定，放置一天以上吸光度也无显著变化。

六、硅的测定

硅在钢铁中的主要形态是 FeSi、MnSi 或 FeMnSi 等，也有极少部分形成非金属夹杂物，如 $2FeO \cdot SiO_2$、$2MnO \cdot SiO_2$ 及 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$。高碳钢中可能存在少量的 SiC。

硅与氧的亲和力仅次于铝和钛，而强于铬、锰和钒，所以在冶炼过程中，硅用作还原剂和脱氧剂。硅能增强钢的强度、弹性、耐热性、耐酸性，增大电阻系数，然而硅也能增加钢的过热和脱碳敏感性，使钢中石墨化的倾向增大。

单质硅只能与氢氟酸作用，与其他无机酸不起作用，但能溶解于强碱溶液中。硅的化合物大多易溶于稀酸，但为使其彻底分解，常需滴加氢氟酸，这时必须使用塑料杯并在低温下操作，且应加硼酸等与氟络合。

硅对化学分析的影响，主要表现为当钢中硅含量较高时，在溶解的过程中容易产生硅酸沉淀。在测定其他元素时，为了消除硅酸的影响，通常加入氢氟酸，使硅形成 SiF_4 气体逸出（在铂器皿或聚四氟乙烯烧杯中进行），或脱水后以 SiO_2 沉淀的形式滤去。

测定硅的方法中，重量法是最经典的分析方法。在滴定法中，氟硅酸钾滴定法比较简单、快速，但氢氟酸对人体及环境会产生危害。分光光度法具有操作简单、快速、准确的特点，是目前中小型化验室应用最广泛的方法，其中应用最多的是硅钼蓝光度法。

1. 亚铁还原-硅钼蓝光度法

（1）方法提要　试样用酸分解后，使其成为正（单）硅酸（H_4SiO_4）或氟硅酸（H_2SiF_6）形态。在适当的酸度下，加入钼酸铵与硅酸，生成硅钼杂多酸（硅钼黄），化学反应式为

$$H_4SiO_4+12H_2MoO_4=H_8[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot10H_2O$$

用草酸络合铁，使溶液透明，并破坏磷、砷等元素与钼酸铵生成的杂多酸，消除其干扰，用硫酸亚铁铵还原为硅钼蓝后进行光度测定。

本方法适用于硅含量为 0.05%～3.5%（质量分数）的测定。

（2）主要试剂

1）混合酸：盐酸＋硝酸＋水＝1＋1＋1，使用前混合。

2）过硫酸铵溶液（15%）：配制后不宜超过一周。

3）硫酸亚铁铵溶液（6%）：在100mL溶液中加6滴硫酸溶液（1+1）。

4）饱和硼酸溶液（6%）。

5）硅标准溶液（0.5mg/mL）：称取于150℃干燥过的纯石英砂0.5348g，加6g碳酸钠，于铂坩埚中熔融，冷却，用热水在塑料烧杯中浸取，冷却，于容量瓶中稀释至500mL，储于塑料瓶中。

将上述溶液于容量瓶中稀释20倍后即得0.025mg/mL的硅标准溶液。

（3）分析步骤

1）称取0.5g试样（碳素钢、低合金钢、钨钢的测定）或0.25g试样（铸铁、硅钢的测定），置于200mL锥形瓶中，加70mL稀硫酸溶液（5+95），加热溶解后，加8mL（0.25g试样加4mL）过硫酸铵溶液（15%），以分解碳化物，然后微沸1~2min，使过硫酸铵分解。如果有氧化锰沉淀产生，可滴加过氧化氢溶液（3%），使之还原。煮沸，分解过氧化氢，冷却，于容量瓶中稀释至250mL。铸铁、钨钢试液可干滤。

2）测定不锈钢、高速工具钢、铸铁中的硅含量时，称取0.2g试样，置于60mL聚四氟乙烯烧杯（或聚乙烯烧杯）中，加10mL混合酸，加热溶解后，加30mL水，用水浴加热至50~60℃，滴加10滴（约0.5mL）氢氟酸，保温约15min，并用塑料棒断续搅拌，加20mL硼酸溶液，搅匀，于容量瓶中稀释至100mL，摇匀后，移至原塑料烧杯中保存。必要时可干滤。

吸取10mL试液两份，分别置于150mL锥形瓶中（铸铁、硅钢、不锈钢、高速工具钢试液置于100mL量瓶中）。

3）室温显色

① 显色溶液：加25mL水（含尿素0.5%~1%），加5mL钼酸铵溶液（5%），放置5~20min，加入10mL草酸溶液（5%），待钼酸铁沉淀溶解后，立即加5mL硫酸亚铁铵溶液（6%），摇匀，置于容量瓶中用水稀释至刻度后摇匀。

② 空白溶液：在摇动下，依次加入25mL水、10mL草酸溶液（5%）、5mL钼酸铵溶液（5%）及5mL硫酸亚铁铵溶液（6%），以下操作同显色溶液的操作。

4）加热显色。

显色溶液：加入5mL钼酸铵溶液（5%），于沸水浴中摇动加热30s，然后用流水冷却，加入10mL草酸溶液（5%），加25mL水，再加5mL硫酸亚铁铵溶液（6%），其余操作同室温显色。

用0.5~2cm比色皿，于波长660nm处，以空白或水为参比，测定吸光度。

（4）校准曲线的绘制

1）称取纯铁或已知硅含量低的标准试样数份，按上述步骤溶解，冷却，在摇动下分别加入硅标准溶液（0.5mg/mL）0~10mL（测定铸铁、硅钢试样时，加至20mL，用氢氟酸处理的加至12mL），然后按上述方法测定，并绘制校准曲线。

2）称取不同硅含量的标准试样，按上述方法操作，绘制校准曲线。

（5）附注

1）用光度法测定硅时，硅酸必须是正硅酸或氟硅酸形态，否则不能与钼酸铵形成

钼硅络离子。硅酸在溶液中容易聚合，聚合程度与硅含量、溶解酸及其含量、煮沸时间有关。其在稀硫酸中允许存在的量最高，其他依次为盐酸、硝酸及高氯酸。所以，在钢铁分析中，可用稀硫酸溶液（5+95）作为碳素钢、低合金钢、钨钢、铸铁等的溶解酸，但溶解速度较慢；也可用硝酸溶液（1+3）作碳素钢（硅的质量分数小于0.8%）的溶解酸。当然，也可以加氢氟酸处理试液，使聚合的硅酸转化成氟硅酸，但必须将温度控制在80℃以下，并在塑料杯中进行操作。

2）酸度对钼硅络离子的形成影响很大。酸度过大或过小，均会使测定结果偏低。酸度过大时，钼酸铵与正硅酸不起反应；酸度过小时，会生成大量的钼酸铁沉淀，使钼硅络离子不能完全生成。适宜的酸度范围为$c(H^+)=0.1\sim0.4$mol/L，加入钼酸铵后的pH值为1～1.5。酸度随溶液温度的增高、加钼酸铵后放置时间的延长而增大，pH值随溶液中铁含量、钼酸铵加入量的不同也有所不同。

加热显色时，溶液的适宜酸度比室温显色时高约30%。因此，若试样溶液在未稀释前加入钼酸铵，则加热后便形成钼硅络离子。

当试液中有较多的铁存在时，加入钼酸铵溶液后，能生成钼酸铁沉淀。一般认为，加入钼酸铵后，若有适量的钼酸铁沉淀产生，则表示溶液的酸度和温度较合适。如果酸度大，温度太低（5℃），沉淀往往不易形成，也表示钼硅络离子有可能不能完全形成。当试液中铁量少时，生成少量沉淀或不生成沉淀。

3）钼酸铵的加入量会影响钼硅蓝的色泽。钼酸铵的用量应根据铁含量而定。0.02g铁约消耗2.8mL钼酸铵溶液（5%），0.1g铁约需14mL钼酸铵溶液（5%）。含铁量多时，加入钼酸铵后生成乳黄色沉淀；含铁量少时，不产生沉淀，但同样消耗钼酸铵，进而降低有效钼酸铵的浓度。当钼酸铵加入量不足时，测定结果偏低，一般以过量1～3mL为宜。钼酸铵加入量过多，应相应地多加草酸，否则，会因草酸加入量不足而导致吸光度偏低。

4）砷、磷也能与钼酸铵生成络合物，同时被还原成钼蓝，故应消除其影响，否则会使测定结果偏高。可以提高酸度或加入草酸、酒石酸、柠檬酸等有机酸，以避免磷、砷的干扰。最常用的办法是加草酸来破坏磷、砷和钼的络合物。加入草酸后，磷、砷络合物会立即分解，而钼硅络离子在短时间内不会分解，应立即加入亚铁溶液，将其还原成钼蓝后不再被草酸分解。

钼酸铵与铁都消耗一定量的草酸，如5mL钼酸铵溶液（5%）约消耗3.5mL草酸溶液（5%），0.02g铁消耗2.7mL草酸溶液（5%）。显色时，加入草酸溶液（5%）的量应比钼酸铵及铁消耗的多2～5mL，加入量太少时会使吸光度偏低。

5）升高温度能加速钼硅络离子的形成。在沸水浴上加热时，钼硅络离子的形成只需30s；在30℃左右时，钼硅络离子的形成约需2min；而在10℃左右时，钼硅络离子的形成则需10min以上。在沸水浴上加热的溶液必须立即冷却，然后进行下一步操作，否则会使测定结果偏低。

6）铁的存在量对硅的显色强度稍有影响。绘制校准曲线时，试液中的含铁量应与试样的含铁量接近，否则会产生误差。因为铁的存在会降低测量灵敏度，即使增加钼

酸铵用量，也不能避免其影响。显色液中含0.02g铁时，灵敏度降为95%；含0.1g铁时，灵敏度降为85%。

7）纯铁及低硅钢（硅的质量分数小于0.05%）的分析步骤：称取0.5g试样置于100mL聚四氟乙烯烧杯中，加30mL稀硫酸溶液（5+95）和8mL硝酸溶液（1+2），加热溶解，冷却，加5mL尿素溶液（1%）以分解氮氧化物，放置2~3min，于容量瓶中稀释至50mL（必要时可干滤）。

吸取10mL试液两份，分别置于150mL锥形瓶中。

① 显色溶液：加10mL钼酸铵溶液（8.5%），放置10~20min后，加15mL草酸溶液（10%），摇动约0.5min，这时钼酸铁沉淀应全部溶解，加5mL硫酸亚铁铵溶液（6%）。

② 空白溶液：加15mL草酸溶液（10%）、10mL钼酸铵溶液（8.5%）、5mL硫酸亚铁铵溶液（6%）。

用3cm比色皿，于波长700nm处，以空白溶液为参比，测定吸光度。

校准曲线的绘制：称取2.5g硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）6份，分别置于塑料瓶中，加15mL稀硫酸溶液（5+95）、8mL硝酸溶液（1+2），加热溶解，并使铁氧化，冷却，加5mL尿素溶液（1%），分别加入硅标准溶液（0.025mg/mL）0mL、1mL、2mL、…、10mL，然后于容量瓶中稀释至50mL，各取10mL溶液两份，按上述操作显色及制备空白溶液，测定吸光度，并绘制校准曲线。从校准曲线上查出硅的量，即可计算出试样中硅的含量。

值得注意的是，水的纯度及铁底液的空白很重要，直接关系到测定结果的准确性。

2. 高氯酸脱水重量法

（1）方法提要　用盐酸、硝酸溶解试样，用高氯酸冒烟使硅酸脱水，过滤洗净后，灼烧成二氧化硅。用硫酸-氢氟酸处理，使硅生成四氟化硅挥发除去。由除硅前后称量的质量差计算硅含量。

（2）试剂和材料

1）盐酸（1.19g/mL）。

2）盐酸（5+95），以盐酸（1.19g/mL）稀释。

3）硝酸（1.42g/mL）。

4）高氯酸（1.67g/mL）。

5）氢氟酸（1.15g/mL）。

6）甲醇。

7）硫酸（1+1），以硫酸（1.84g/mL）稀释。

8）硫氰酸铵溶液（50g/L）。

（3）仪器与设备　分析中，除下列规定外，仅用通常的实验室仪器、设备。

1）铂坩埚，容积为30mL。

2）马弗炉，可调温度范围为500~1100℃。

（4）取制样　按GB/T 20066—2006或相应的铁的国家标准取制样。

（5）分析步骤　安全须知：通常在有氨、氮的氧化物或有机物存在的情况下，冒高氯酸烟可能引起爆炸。氢氟酸能严重地烧伤人体，使用时应戴医用手套，用后必须立即以流水洗手。

1）试样量：按表2-5规定称取试样。

表2-5　试样量和高氯酸加入量

硅含量（质量分数,%）	试样量/g	高氯酸加入量/mL
0.10～0.50	4.0±0.1（准确至10mg）	55
>0.50～1.00	3.0±0.1（准确至5mg）	45
>1.00～2.00	2.00±0.01（准确至1mg）	35
>2.00～4.00	1.00±0.01（准确至0.1mg）	25
>4.00～6.00	0.50±0.01（准确至0.1mg）	20

注：1. 盐酸（1.19g/mL）-硝酸（1.42g/mL）混合酸的比例视试样而定。铬含量高、混合酸难溶的试样，先用盐酸（1.19g/mL）溶解，再用硝酸（1.42g/mL）氧化。

2. 对于钨、钼含量高的试样，溶样过程中，尤其蒸发至近糖浆状时，应多摇动，再用硝酸（1.42g/mL）氧化。

2）空白试验。与试样的测定平行，并按同样的操作做空白试验，各种试剂及其用量与试样测定的试剂及用量完全一样。

3）测定

① 溶解试样。将试样置于400mL烧杯中，加入30～60mL盐酸（1.19g/mL）-硝酸（1.42g/mL）混合酸，盖上表面皿，缓慢加热至试样完全溶解（硼钢中硼质量分数大于1%，或硼质量分数大于0.01%且硅质量分数大于1%时，均要除硼。试样溶解后，将试液加热浓缩至体积约为10mL，加入40mL甲醇，移动表面皿稍留空隙，低温缓慢挥发溶液至10mL以下），加入5mL硝酸（1.42g/mL），取下，稍冷，用少量水冲洗表面皿和杯壁。

按表2-5规定加入高氯酸（1.67g/mL），加热蒸发至冒烟，盖上表面皿，继续加热使高氯酸回流15～25min。

② 取下稍冷，用6mL盐酸溶液（1.19g/L）润湿盐类，并使六价铬还原。加入100mL热水，搅拌，微热使可溶性盐类溶解。加入少量纸浆，立即用中速滤纸过滤，用淀帚将黏附在杯壁上的沉淀仔细擦下，用热盐酸溶液（5+95）洗净烧杯并洗涤沉淀至无铁离子［用硫氰酸铵溶液（50g/L）检查］，再用热水洗涤三次。

③ 将滤液及洗液移入原溶样烧杯中，加热浓缩至高氯酸冒烟，并回流15～25min，以下按②进行操作。

④ 将②和③所得沉淀连同滤纸置于铂坩埚中，烘干，灰化，用铂坩埚盖部分盖上坩埚，在1000～1050℃高温炉中灼烧30～40min（灼烧时间视二氧化硅的数量和钢中是否含钨、钼而定），取出，稍冷，置于干燥器中，冷却至室温，称量，反复灼烧至恒量。

沿坩埚内壁加4滴或5滴硫酸溶液（1+1）和5mL氢氟酸溶液（1.15g/mL），低温加热至冒尽硫酸烟，再将铂坩埚置于1000～1050℃高温炉中灼烧20min，取出，稍冷，置于干燥器中，冷却至室温，称量，并反复灼烧至恒量。

注意：

① 含铌、钽、钛、锆的试样，在1000～1050℃灼烧后，取出，冷却，加入1～1.5mL硫酸溶液（1+1），低温加热至冒尽硫酸烟，在800℃灼烧10min，取出，置于干燥器中，冷却至室温，称量，并反复灼烧至恒量，沿坩埚内壁加约1mL硫酸溶液（1+1）和5mL氢氟酸溶液（1.15g/mL），低温加热至冒尽硫酸烟，再在800℃灼烧至恒量。

② 钨、钼含量较高的试样，在灼烧沉淀过程中，需取出铂坩埚，用铂丝搅碎沉淀，以加速钨、钼的挥发。氢氟酸挥硅后于800℃灼烧至恒量。

（6）结果计算

硅含量（质量分数）的计算公式为

$$w(\mathrm{Si})=\frac{[(m_1-m_2)-(m_3-m_4)]\times 0.4674}{m_0}\times 100\%$$

式中 m_1——氢氟酸处理前铂坩埚与沉淀质量（g）；

m_2——氢氟酸处理后铂坩埚与残渣质量（g）；

m_3——氢氟酸处理前铂坩埚与空白试验的沉淀质量（g）；

m_4——氢氟酸处理后铂坩埚与空白试验的残渣质量（g）；

m_0——试样量（g）；

0.4674——二氧化硅换算为硅的换算系数。

七、锰的测定

锰在钢中的主要存在形式是MnS，有的也呈其他形式的化合物，如Mn_3C、FeMnSi、MnSi、MnO、MnO·SiO_2等。

锰在钢铁冶炼过程中，通常作为脱氧剂及脱硫剂而特意加入。锰与硫能形成熔点较高的MnS，可防止因FeS而导致的热脆现象，进而提高钢的可锻性。锰还能使钢的硬度和强度提高。

锰可溶解于稀酸（硝酸、硫酸、磷酸等）中，生成Mn^{2+}。锰化合物性质也很活泼，容易溶解和氧化。锰是多价元素（2、3、4、6、7价），而且Mn(Ⅲ)、Mn(Ⅶ)化合物具有灵敏的紫红色，这些都是锰分析测定中的重要特征。

锰对化学分析的影响主要有两方面：一是锰含量高时，在低酸度介质中遇强氧化剂易产生棕色浑浊；二是锰含量高时，会使溶液中其他元素的氧化难以完全，如高锰钢中磷的氧化就是一例。

测定锰的方法很多，以硝酸铵氧化滴定法及高碘酸钠氧化光度法的应用最为普遍。这两种方法都具有操作简单、快速、准确、稳定的特点。此外，还有过硫酸铵氧化、亚砷酸钠-亚硝酸钠滴定法、过硫酸铵氧化、高锰酸钾滴定法、过硫酸铵氧化光度法、电位滴定法等。

1. 高碘酸钠（钾）氧化光度法

（1）方法提要　试样经酸溶解后，在硫酸、磷酸介质中，用高碘酸钠（钾）将锰氧化至七价，测其吸光度。

本方法适用于生铁、铁粉、碳素钢、合金钢、高温合金和精密合金中锰含量的测定，测定范围为0.01%~2.0%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）混合酸：取50mL硫酸、150mL硝酸溶液（1+1）、100mL磷酸混合。

2）不含还原物质的水：将去离子水（或蒸馏水）加热煮沸，每升水用10mL硫酸溶液（1+3）酸化，加几粒高碘酸钠（钾），继续煮沸约10min，冷却后使用。

（3）分析步骤　称取试样（锰的质量分数为0.01%~0.1%时，称取0.5000g；锰的质量分数为0.1%~1.0%时，称取0.2000g；锰的质量分数为1.0%~2.0%时，称取0.1000g），置于150mL锥形瓶中（或直接置于100mL两用瓶中），加15mL硝酸溶液（1+4），加热溶解（合金钢、高温合金和精密合金用王水或盐酸-过氧化氢溶解），加20mL混合酸（对于加盐酸溶解的试液，加入混合酸后冒烟处理），加水至约40mL，加10mL高碘酸钠（钾）溶液（5%），加热至沸，并保持微沸2~3min（防止试液溅出），冷却至室温，于容量瓶中用不含还原物质的水稀释至100mL。

将上述显色溶液移入比色皿中（锰的质量分数为0.01%~0.1%时采用3cm比色皿；锰的质量分数为0.1%~0.5%时采用2cm比色皿；锰的质量分数为0.5%~2.0%时采用1cm比色皿）。向剩余的显色液中边摇边滴加亚硝酸钠溶液（1%），至紫红色刚好褪去，将此溶液移入另一只比色皿中作为参比，于波长530nm处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　用标准试样在相同条件下显色操作并绘制校准曲线。

（5）附注

1）溶解高硅试样时，可滴加3滴或4滴氢氟酸。

2）溶样时有盐酸参与的试液，一定要冒烟除尽Cl^-，否则显色非常慢，且不完全。

3）本方法对铬含量较高的试样消除铬的干扰十分有效，因为Cr(Ⅲ)不被氧化为Cr(Ⅵ)，至少不明显。Cr(Ⅲ)的绿色在530nm处几乎不吸收。因此，无需用高氯酸将Cr(Ⅲ)氧化为Cr(Ⅵ)后，再用高碘酸钠氧化锰。

4）钴含量较高的试样，如磁钢、铁镍钴合金等，CO^{2+}也呈粉红色，会影响吸光度。因此，必须用亚硝酸钠将Mn(Ⅶ)的紫红色褪尽后作参比溶液，从而消除钴的干扰。

5）本方法在测定过程中，校准曲线的线性良好，也很稳定，对于锰含量较高（但质量分数小于6%）的试样，也可以采用分液显色的方法扩大测量范围。

6）溶液中加入磷酸是十分必要的。其作用是：

① 与Fe^{3+}络合成为无色的$[Fe(PO_4)_2]^{3-}$。

② 与Mn^{2+}反应生成$Mn_3(PO_4)_2$或$H_2[Mn(H_2PO_4)_4]$，从而降低其氧化电位，使得Mn^{2+}更容易被高碘酸盐氧化。

③ 提高高锰酸的稳定性，防止碘酸锰和过碘酸锰沉淀的生成。

2. 过硫酸铵氧化光度法

（1） 方法提要　试样用酸溶解后，在银盐（催化剂）存在的情况下，用过硫酸铵将锰氧化至七价，测其吸光度。

（2） 主要试剂

1） 硫磷混合酸：于700mL水中加150mL硫酸，冷却后，加150mL磷酸，用水稀释至1000mL。

2） 定锰混合酸：每1000mL溶液中含0.1g硝酸银、12mL硫酸、15mL硝酸、15mL磷酸。

（3） 分析步骤　称取0.5g试样，置于150mL锥形瓶中（或50mL两用瓶中）。

1） 对于碳素钢、低合金钢的测定，加25mL硝酸溶液（1+3），加热溶解，煮沸，驱除氮氧化物，加10mL过硫酸铵溶液（15%），继续煮沸1~2min。

2） 对于中合金钢、高合金钢、铸铁、高温合金的测定，加10mL王水（或用盐酸-过氧化氢），加热溶解，加5mL高氯酸，蒸发至冒白烟，维持1min左右，将铬氧化至高价。

3） 对于钨钢、高速工具钢的测定，加20mL硫磷混合酸，加热溶解（或用王水溶解后加硫磷混合酸，滴加2mL硝酸氧化碳化物，蒸发至冒白烟）。

冷却，于容量瓶中稀释至50mL（铸铁试样可干滤）。从中分取5mL溶液，置于150mL锥形瓶中，加20mL定锰混合酸，加热至近沸，加5mL过硫酸铵溶液（15%），铬含量较高的试样可多加5mL，煮沸0.5~1min，冷却，于容量瓶中稀释至50mL。

将显色液倒入1~3cm比色皿中，于剩余溶液中滴加1~3滴亚硝酸钠溶液（0.3%）至紫红色褪去，以此为参比，在波长530nm处测定吸光度。

（4） 校准曲线的绘制　称取纯铁数份，分别加入不同量的锰标准溶液（0.1mg/mL）。或称取不同锰含量的标准试样，按分析步骤操作，并绘制校准曲线。

（5） 附注

1） 对于含铬、钴的试样，必须滴加亚硝酸钠溶液或EDTA溶液（5%），使高锰酸紫红色褪去后作参比，以消除其干扰。碳素钢、铸铁试样可用水作参比。

2） 纯铁分析方法：称取0.5g试样，置于150mL锥形瓶中，加5mL硝酸溶液（1+3）、10mL硫磷混合酸、2mL磷酸溶液（1+1），加热溶解，加15mL水、1mL硝酸银溶液（1%），加热至近沸，加10mL过硫酸铵溶液（15%），煮沸0.5~1min。冷却，于容量瓶中稀释至50mL。将溶液倒入3cm比色皿中，于剩余溶液中加2滴或3滴亚硝酸钠溶液（0.3%），摇匀，使高锰酸的红色褪去，以此作参比，在波长530nm处测定吸光度。

同时，做一份试剂空白，并从测定结果中将空白试验测定结果减去。

试剂空白的吸光度一般为0.005A，原因可能是硝酸银被过硫酸铵氧化，生成银（Ⅲ）的络合物，溶于酸后形成棕黄色，日常分析中可以忽略。

3） 过硫酸铵氧化时间为0.5~1min已足够，不必煮沸至冒大气泡。若煮沸时间太

长，则吸光度会偏低。当硝酸银加入量少及酸度大时，这样的影响会更显著。但是发色后，取下稍加静置，再冷却，对显色完全与稳定是有益的。

3. 硝酸铵氧化滴定法

（1）方法提要　试样经酸溶解后，在磷酸微冒烟的状态下，用硝酸铵将锰定量氧化至三价，化学反应式为

$$2MnHPO_4 + 3NH_4NO_3 + 2H_3PO_4 = 2NH_4MnH_2(PO_4)_2 + NH_4NO_2 + 2HNO_3 + H_2O$$

过量的硝酸铵立即与产生的亚硝酸盐反应，反应式为

$$NH_4^+ + NO_2^- = N_2\uparrow + 2H_2O$$

反应中生成的亚硝酸盐完全分解，从而使二价锰氧化至三价锰的反应进行完全。然后，以N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

由于钒、铈也被定量氧化和滴定，因此会干扰测定，必须予以校正。

本方法适用于各类钢铁材料中锰含量的测定，测定范围为2.0%~3.0%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液（0.2%）：称取0.2g N-苯代邻氨基苯甲酸及0.2g无水碳酸钠溶于水中，加热溶解，用水稀释至100mL，过滤后使用。

2）硫酸亚铁铵标准溶液［$c(Fe^{2+}) = 0.020mol/L$］：称取8.0g硫酸亚铁铵［$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$］，溶于300mL水及50mL硫酸中，冷却后稀释至1000mL。于溶液中放入纯铝片或纯铝线（可以将电缆铝线绕成弹簧状放入，铝线中应基本不含铁、锰），放置数天，使溶液中存在的少量Fe^{3+}还原，然后用0.02000mol/L重铬酸钾标准溶液标定。溶液的浓度可以保持一个月以上。其标定方法如下：于150mL锥形瓶中，用滴定管或移液管加入20mL重铬酸钾标准溶液，加入30mL水、5mL硫酸溶液（1+1）、5mL磷酸溶液（1+1）、1滴或2滴指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由樱桃红色转为亮绿色为终点。

硫酸亚铁铵标准溶液浓度（mol/L）的计算公式为

$$c(Fe^{2+}) = \frac{0.02000mol/L \times 20.00mL}{V + B}$$

式中　V——滴定所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

B——指示剂校正值。每滴指示剂约相当于0.02mol/L硫酸亚铁铵标准溶液0.04mL（mL）。

3）重铬酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = 0.02000mol/L\right]$：称取0.9806g基准重铬酸钾溶解于水中，然后于容量瓶中用水稀释至1000mL。

（3）分析步骤　称取0.1000~0.5000g试样（锰含量大于或等于10mg），置于200mL锥形瓶中，加25mL硝酸溶液（1+3）或10~15mL王水，加热溶解，加15mL磷酸［如果分析铸铁中锰的含量，则应先过滤，用稀硝酸溶液（2+98）洗涤3次或4次］，继续加热至微冒烟并维持1min（此时溶液平静，无气泡），冷却约30s，立即加

1.5～2g 硝酸铵，不断摇动锥形瓶，并吹去氮氧化物。冷却至微温（50～70℃），加 30mL 稀硫酸溶液（1+9）（高铬钢加 100mL），摇匀，冷至室温，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至微红色，加 1 滴或 2 滴指示剂溶液，继续滴定至由樱桃红色转变为亮绿色或绿黄色为终点。

（4）结果计算　锰的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mn}) = \frac{c(V+B)\times\frac{54.94}{1000}}{m}\times 100\%$$

式中　c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

B——指示剂校正值。每滴指示剂约相当于 0.020mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液 0.04mL（mL）；

54.94——锰的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）本方法的测定结果为锰、钒（铈）的总量。试样含钒（铈）时，应减去校正值。1% 钒相当于 1.08% 的锰；1% 铈相当于 0.39% 的锰。

测定未知试样时，应检定钒（铈）。其方法为：在滴定锰后的溶液中，加 50mL 稀硫酸溶液（1+9）（已知 100mL 稀硫酸者不必补加），滴加 3 滴或 4 滴高锰酸钾溶液（1%），此时溶液呈红色，再加 2g 尿素，放置 1～2min 后，加 5mL 亚砷酸钠溶液（0.1mol/L），此时应保持指示剂为红色，必要时可补加指示剂。滴加 6～8 滴亚硝酸钠溶液（1%），放置 1～2min 后，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，终点由樱桃红转变为亮绿色（高铬试样的终点由暗绿色转为亮绿色）。在接近终点时，应降低滴定速度，逐滴加入。

滴定所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，从上述滴定锰、钒（铈）含量的体积中减去，然后按公式计算锰的含量。

2）冒磷酸烟的目的是：驱尽其余各酸；控制氧化温度（磷酸沸点为 213℃，发烟时可达 250℃，但发烟时间不宜过长，否则会生成焦磷酸盐）；磷酸是锰的良好稳定剂（生成 $MnPO_4$）；磷酸的存在不使铬氧化（即使用高氯酸冒烟也不氧化），因此本方法中铬不干扰测定。

硝酸铵氧化锰的适宜温度为 200～240℃。磷酸微冒烟时的温度约为 250℃，冷却 30s 后（约在 220℃）加硝酸铵氧化力最强，且再现性好。

3）冷却至微温时加稀硫酸较好。若温度太高时加稀硫酸，会因有亚硝酸盐还原而使测定结果稍偏低。但也不要冷却至室温再加，否则磷酸黏稠，加稀硫酸后盐类不易溶解，也不宜加热溶解盐类。做批量试样分析时，应适当增加磷酸用量，这样冷却至室温时，加稀硫酸后也容易溶解。单独滴定锰不受酸度影响，可以加水稀释。考虑到试样要检定钒，因此用稀硫酸稀释，以保证滴定终点灵敏。

4）对于铬含量高而锰含量小于 3%（质量分数）的试样，最好先用高氯酸冒烟，

加盐酸挥发铬，然后用亚硝酸钠还原铬，再加磷酸冒烟。本法也适用于锰铁中锰的测定。

5）有时出现终点泛红现象，其原因可能是：硝酸铵加入量过多，没有分解完全；滴定时温度稍高或滴定过快；锥形瓶上有黏附的 Mn^{3+} 进入溶液。因此，滴定近终点时要放慢速度，放置 0.5～1min 不变色即可。

6）N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂具有还原性，校正值按下述方法测定：于 150mL 锥形瓶中，用滴定管或移液管加入 0.02000mol/L 重铬酸钾标准溶液 5mL，加 20mL 水、3mL 硫酸溶液（1+1）、3mL 磷酸溶液（1+1）、3 滴指示剂，然后用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至绿色为终点，另取一份重铬酸钾标准溶液，加 1 滴指示剂，同样滴定，两者所用硫酸亚铁铵标准溶液毫升数之差，即相当于 2 滴指示剂的校正值。通常每滴指示剂约相当于 0.02000mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液 0.04mL。

八、铬的测定

铬是钢中常见的残余元素及合金元素。铬能提高钢的力学性能和耐磨性，提高钢的淬透性和淬火后的抗变形能力，还可增加钢的硬度、弹性、抗磁力、耐蚀性和耐热性等。如果铸铁中同时加入铬和镍，能使之具有硬而韧的特性。

铬在钢中的存在形态较复杂，除部分存在于铁固溶体中以外，还可能形成碳化物（Cr_4C、Cr_7C_3、Cr_3C_2 等）、氮化物（CrN、Cr_2N）、硅化物（Cr_3Si）及氧化物（Cr_2O_3）等形态。其中，铬的碳化物及氮化物较稳定。

在含铬钢的分解中，一定要使那些较稳定的碳化物及氮化物破坏完全。一般来说，铬钢可被热的盐酸和稀硫酸分解，但遇浓硝酸时，由于在其表面生成一层致密的氧化膜而被钝化，以致不溶解。为了将碳化物分解完全，通常在溶解后滴加硝酸，或加热冒硫酸烟或高氯酸烟，有的甚至需在硫酸冒烟时，滴加硝酸才能分解。

铬对其他元素化学分析的影响主要有两方面：一是铬离子有颜色（三价铬呈绿色、六价铬呈黄色），在光度法中需要考虑色泽空白；二是六价铬化合物有氧化性，对某些试剂有氧化作用，遇此情况时应将其还原到低价。当然，也可用分离的办法将铬去除，常用的简便方法是在高氯酸冒烟时加盐酸（或氯化钠），使铬以氯化铬酰（CrO_2Cl_2）的形式除去。化学反应式为

$$Cr_2O_7^{2-} + 4Cl^- + 6H^+ \xlongequal{\triangle} 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O$$

铬的测定方法很多，其中基于铬的氧化还原特性而建立起来的滴定分析法是最常用的测定方法。根据氧化剂的不同，可分为银盐催化过硫酸铵氧化法、高锰酸钾氧化法及高氯酸氧化法等。二苯卡巴肼光度法是测定微量铬的有效方法。此外，还有 Cr^{3+}-EDTA光度法、Cr^{3+}-CAS（铬天青 S）光度法、Cr^{3+}-XO（二甲酚橙）光度法等。

1. 银盐-过硫酸铵氧化法

（1）方法提要　试样经酸分解后，在硫磷酸介质中，用银盐催化，用过硫酸铵氧化铬及锰，加入稀盐酸煮沸，使高锰酸还原，用亚铁标准溶液滴定重铬酸。当有钒存在时，钒也被过硫酸铵氧化为高价，并被亚铁还原。可以在测定铬、钒含量的溶液中

用高锰酸钾氧化钒，滴定后予以校正，或进行铬、钒联测。

铬氧化的酸度很重要，一般认为 $c(H^+)=2\sim2.5mol/L$ 为最佳。若酸度太低，则易析出二氧化锰沉淀；若酸度太高，则氧化慢，甚至当酸度过高时，过硫酸铵分解生成过氧化氢反而使铬还原，使测定结果偏低。

本方法适用于钢铁中铬含量的测定，测定范围为大于0.05%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硫磷混合酸：将150mL硫酸加入700mL水中，冷却后，加150mL磷酸，用水稀释至1000mL。

2）重铬酸钾标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)\right.$为0.02000mol/L或0.05000mol/L$\left.\right]$：称取0.9806g或2.4515g重铬酸钾，溶于水中，于容量瓶中稀释至1000mL。

3）硫酸亚铁铵标准溶液〔$c(Fe^{2+})$ 为0.020mol/L或0.050mol/L〕：将8.0g或20.0g硫酸亚铁铵〔$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot6H_2O$〕溶解于300mL水及50mL硫酸中，冷却后稀释至1000mL。向溶液中放入纯铝片或纯铝线，放置数天，使溶液中存在的少量 Fe^{3+} 还原，然后用重铬酸钾标准溶液标定，标定方法参见本书中“锰的测定”。

4）亚砷酸钠溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}Na_3AsO_3\right)=0.1mol/L\right]$：向100mL水中加0.49g As_2O_3、1.0g无水碳酸钠，加热溶解。

5）N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液（0.2%）：在100mL水中加入0.2g N-苯代邻氨基苯甲酸、0.2g无水碳酸钠，加热溶解。

指示剂本身具有还原性，应予以校正。指示剂的校正值随铬（Ⅵ）量的不同而稍有不同，通常每滴指示剂相当于0.020mol/L硫酸亚铁铵标准溶液0.04mL。其余浓度的校正值见表2-6。

表2-6 过硫酸铵氧化法滴定不同含量铬的处理

钢种	$w(Cr)$(%)	称样量/g	硫磷混合酸体积/mL	稀释体积/mL	标准溶液浓度 $c(Fe^{2+})$/(mol/L)	指示剂校正值/mL
碳素钢	≥0.05	1.0	45	160	0.01000	0.08
合金钢	1.0~5.0	0.5	40	150	0.02000	0.04
	5.0~10.0	0.3	30	130	0.05000	0.02
	10.0~20.0	0.2	25	120		
	20.0~30.0	0.1	25	120		
含钨钢	1.0~5.0	0.2	10（加7mL H_3PO_4）	50	0.02000	0.04

（3）分析步骤　称取0.1~1.0g试样，置于250mL锥形瓶中（含钨钢置于200mL锥形瓶中），加5~15mL王水溶解，再加10~45mL硫磷混合酸（含钨钢需补加7~8mL磷酸），加热蒸发至冒白烟约30s，当有黑色碳化物不溶解时，可以稍冷，补加1~

2mL 硝酸，再次蒸发至冒烟。冷却，用水稀释至 120 ~ 150mL（含钨钢只需加 50 ~ 55mL 水；如果为铸铁试样，则将试液稀释至约 80mL，过滤，用热水洗涤沉淀，体积约为 150mL），加 5 滴硝酸银溶液（1%）、10 ~ 25mL 过硫酸铵溶液（15%），微沸 5min，使铬及锰氧化，溶液呈高锰酸的红色，并分解过量的过硫酸铵（若溶液不呈红色，可适当补加过硫酸铵溶液），加入 6 ~ 7mL 盐酸溶液（1 + 3）[含钨试液加 2 ~ 3mL 盐酸溶液（1 + 9）]，继续煮沸 2 ~ 3min 至红色消失，冷却，加 2 滴指示剂溶液，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，以溶液由樱桃红色转变为亮绿色或绿黄色为终点。

（4）结果计算　铬的质量分数为

$$w(\mathrm{Cr}) = \frac{c(V+B) \times \frac{17.33}{1000}}{m} \times 100\%$$

式中　c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

B——指示剂校正值（mL）；

17.33——$\frac{1}{3}$Cr 的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）试样中铬含量、称样量、处理酸、标准溶液浓度的关系见表 2-6。

2）硫磷混合酸冒烟时间不宜过长，否则，由于部分磷酸经冒烟后转化为焦磷酸（$H_4P_2O_7$），加水稀释后煮沸，会生成大量金属的焦磷酸盐白色沉淀，妨碍测定。

3）测定结果为铬、钒（铈）总量。试样含钒时，应减去校正值。1% 的钒相当于 0.34% 的铬；1% 的铈相当于 0.124% 的铬。

测定未知试样时，应检定钒（铈）。其方法如下：向滴定铬后的溶液中滴加 7 滴或 8 滴高锰酸钾溶液（1%），加 10mL 硫酸溶液（1 + 1）[含钨试液加 20mL 硫酸溶液（1 + 4）]、2.0g 尿素，此时指示剂被高锰酸钾氧化分解，溶液呈高锰酸的紫红色，放置 2 ~ 3min 后，加入 5mL 亚砷酸钠溶液（0.1mol/L），使紫红色消退，溶液中留存平均价为 3.3 的锰离子，加入 3 滴或 4 滴指示剂，指示剂被 3.3 价锰离子氧化而呈樱桃红色，加 6 ~ 8 滴亚硝酸钠溶液（1%）还原三价锰离子，此时指示剂的红色仍保留，1min 后，用 0.02000mol/L 的硫酸亚铁铵标准溶液滴定，以溶液由樱桃红色转变为亮绿色或绿黄色为终点。将滴定所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积从上述滴定铬、钒（铈）含量的体积中减去，然后按公式计算铬的含量。

也可用滴定所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积计算钒（若试样中不含铈）的质量分数，公式为

$$w(\mathrm{V}) = \frac{c(V-b) \times \frac{50.94}{1000}}{m} \times 100\%$$

式中　c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

b——指示剂的校正值，约相当于 0.02mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液 0.03mL（mL）；

50.94——钒的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

4）加盐酸除了用于还原高锰酸以消耗其干扰外，还有沉淀 Ag^+ 的作用，以避免由于过硫酸铵未分解完全，使已被还原的锰又被氧化成高价锰，从而使测定结果偏高。值得注意的是，加盐酸后煮沸的时间不宜过长，否则，过度蒸发会导致酸度变大，铬（Ⅵ）有被还原的可能，从而使测定结果偏低。此外，生成的氯化银应为白色沉淀，如果为褐色，说明被二氧化锰污染。此现象在试样中含锰量高时可能出现。此时，应补加盐酸还原。在含钨试样中，由于溶液中的磷酸浓度较高，高锰酸很容易被还原，因此只需加少量盐酸，以防止铬（Ⅵ）受影响。

加盐酸还原高锰酸后，应立即用水冷却，否则铬（Ⅵ）有被还原的可能，会使测定结果偏低。

5）当试样含钨量高时，会干扰指示剂的终点变化与观察，需要增加磷酸的用量。冒烟后，用水稀释时的体积也不宜过大，否则指示剂呈现灰蓝色，而不是正常的樱桃红色。若改用混合指示剂，即 N-苯代邻氨基苯甲酸和二苯胺磺酸钠指示剂各 1 滴或 2 滴，终点变化较为明显。

6）关于钒、铈的干扰，通常只讲到钒，而很少提到铈，可能是因为钒是钢中的常见元素，而铈只在一些特殊钢中才加入，且一般含量很低，对铬的影响小。此外，有人提出，铈的氧化电位（$E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}=1.44V$）高于 Cl^- 的电位，因此认为当加 HCl 煮沸时，Ce^{4+} 已被还原，因此对铬不干扰。

7）高速工具钢中的铬、钒可按下面的方法进行联测：称取 0.3g 试样，置于 200mL 锥形瓶中，加 5mL 王水，加热溶解，加 20mL 硫磷混合酸、8mL 磷酸，加热至冒烟，维持 30s，冷却，加 55～60mL 水，加 5 滴硝酸银溶液（1%）、15mL 过硫酸铵溶液（15%），微沸 3min，氧化铬及锰（试样中含锰量低时加几滴 1% 高锰酸钾溶液），加入 2mL 盐酸溶液（1+9），继续煮沸 2min，冷却，加 2 滴指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液（0.02000mol/L）滴定，以溶液由樱桃红色转为亮绿色为终点。此为铬、钒消耗硫酸亚铁铵标准溶液的量，计为 V_1。

在滴定铬后的溶液中（约 70mL），滴加 8 滴或 9 滴高锰酸钾溶液（1%）、20mL 硫酸溶液（1+4）、2g 尿素，放置 2～3min 后，加入 5mL 亚砷酸钠溶液（0.1mol/L），当紫红色消退，加入 3 滴或 4 滴指示剂溶液、5 滴或 6 滴亚硝酸钠溶液（1%），1～2min 后，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，终点由樱桃红色转变为亮绿色。此为钒消耗硫酸亚铁铵标准溶液的量，计为 V_2。

铬、钒的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cr})=\frac{c(V_1+B)\times\frac{17.33}{1000}}{m}\times100\%-w(\mathrm{V})\times0.34$$

$$w(\mathrm{V})=\frac{c(V_2-b)\times\frac{50.94}{1000}}{m}\times100\%$$

8）含铬量高时，可以先用亚铁标准溶液滴定至试液呈淡黄色，然后加入指示剂，以防止指示剂在大量过量氧化剂存在的情况下渐渐分解，影响终点观察。

2. 二苯卡巴肼光度法

（1）方法提要　用硝酸和高氯酸溶解试样，在磷酸-高氯酸介质中，用高锰酸钾氧化铬，铬（Ⅵ）氧化二苯卡巴肼后形成紫红色络合物，在波长540nm处用光度法测定铬。铁（Ⅲ）与显色剂会生成黄棕色络合物，加入磷酸可抑制其影响。

本方法适用于钢和铸铁中铬含量的测定，测定范围为0.01%～0.35%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）混合酸：将30mL高氯酸、15mL硝酸和15mL水混合。

2）二苯卡巴肼溶液（0.5%）：将4g苯二甲酸酐溶解于100mL热乙醇中，加入0.5g二苯卡巴肼，冷却，储于棕色瓶中，约可稳定半个月。

二苯卡巴肼又称为二苯氨基脲、二苯碳酰二肼及二苯偕肼。

（3）分析步骤　称取0.5g试样，置于150mL锥形瓶中，加10mL混合酸，加热至试样溶解完全并继续加热至冒白烟，高氯酸在瓶壁约1/2处回流，使铬氧化，并保持此温度约30s。冷却，于容量瓶中稀释至50mL（必要时可干滤）。

移取2mL试液（Cr的质量分数小于0.05%时移取5mL）置于50mL两用瓶中，加20mL水，煮沸，加2滴高锰酸钾溶液（1%），微沸约2min，冷却，加4mL磷酸溶液（1+1）、5mL尿素溶液（10%），滴加亚硝酸钠溶液（0.3%）至红色消退，每滴之间停5～10s。用水稀释至约40mL，用移液管加20mL二苯卡巴肼溶液，用水稀释至刻度。1min后，根据铬含量选用3cm（Cr的质量分数小于0.1%）或1cm（Cr的质量分数小于0.35%）比色皿，在波长540nm处，以水为参比，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取0.5g纯铁（Cr的质量分数小于0.01%），按分析步骤溶解、稀释，从中移取2mL溶液数份，分别加入铬标准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、2mL、…、7mL，加20mL水，滴加2滴高锰酸钾溶液（1%），煮沸，按分析步骤显色，测量吸光度并绘制校准曲线。

（5）附注

1）高氯酸冒烟时的温度很重要，要保持微沸温度冒烟；高氯酸在瓶壁约1/2处回流，铬的测定结果不会偏低。

2）显色液在放置过程中，吸光度将略有增加，主要是铁与试剂作用的黄色逐渐显出，所以显色后宜在10min内测定吸光度，批量大时宜逐只进行显色测量。

3）碳酸钠分离-二苯卡巴肼光度法测定铬：称取0.2g试样（Cr的质量分数小于0.01%时称取0.3～0.4g），置于150mL烧杯中，随同试样制备试剂空白。加10mL硝酸溶液（1+3），加热溶解（也可加盐酸助溶），加5mL硫酸溶液（1+1），加热至刚冒烟，取下稍冷，加30mL水，加热溶解盐类后，加2mL高锰酸钾溶液（1%），煮沸

至二氧化锰沉淀完全，用水稀释至 80～90mL，在不断搅拌下，分数次缓缓加入 30mL 碳酸钠溶液（20%），冷却至室温，于容量瓶中稀释至 250mL，然后用双层中速滤纸干过滤，弃去最初滤液。

移取 10～50mL 滤液，置于 100mL 容量瓶中，加 4mL 硫酸溶液（1+6），摇匀（若移取的试液呈粉红色，可能尚有部分高锰酸未分解，则加 5mL 尿素溶液（10%），仔细滴加亚硝酸钠溶液（0.3%）至试液呈无色再过量 1 滴），用水稀释至约 90mL，加 2mL 二苯卡巴肼溶液（0.5%），用水稀释至刻度，按上述条件测量吸光度，减去试剂空白的吸光度，从校准曲线上查出相应的铬含量。

九、钒的测定

钒是钢铁中常见的合金元素之一。钒能使钢具有一些特殊的力学性能，能提高钢的抗拉强度和屈服强度，尤其是能提高钢的高温强度，提高工具钢刀具的使用寿命。钒和硫、氮、氧都有强亲和力，在炼钢时，可作细化晶粒的脱氧剂。

钒在钢中主要形成稳定的碳化物，如 V_4C_3、V_2C 等或更复杂的碳化物。钒也可与硫、氧、氮形成极稳定的化合物，在铁中形成固溶体。钒的碳化物坚硬而稳定，用硫酸或盐酸处理试样几乎不被分解，只有一些强氧化剂（如硝酸、过硫酸铵、高氯酸冒烟等）才能将其破坏，也可用硫磷酸冒烟。单质钒可溶解于稀的硝酸盐酸混合酸中，溶解后呈钒（Ⅳ）状态（呈蓝色），被强氧化剂氧化后呈钒（Ⅴ）状态（呈黄色）。

钒对化学分析的影响主要表现为：一是钒在溶液中有颜色，用光度法测定时需要考虑色泽空白；二是五价钒化合物是氧化剂，不稳定，易被还原，对某些有机显色剂有氧化作用。此外，五价钒能与磷、钼一起生成络合物，使磷的测定结果偏低，通常用亚铁将其还原成低价以消除其干扰。

测定钢铁中钒的方法很多，氧化还原滴定法是最常用的简便、准确的方法。根据氧化剂的不同，可分为高锰酸钾氧化法、硝酸（或硝酸铵）氧化法、过硫酸铵氧化法及过氧化氢氧化法。利用钒（Ⅴ）氧化二苯胺磺酸钠而使其呈紫色仍是目前微量钒测定中最简单、快速的直接光度法。基于钒（Ⅴ）与 N-苯甲酰苯胲（钽试剂）在强酸性溶液中形成水不溶性络合物，用氯仿或苯萃取的萃取光度法也是测定钢铁中微量钒的常用方法之一。近年来，三（多）元络合物显色体系测定钒的方法很多，应用于钢铁分析中的有钒(Ⅴ)-PAR-H_2O_2、钒(Ⅴ)-PADAP-H_2O_2 及钒(Ⅴ)-三溴连苯三酚-二苯胍体系等。

1. 高锰酸钾氧化-亚铁滴定法

（1）方法提要　试样经酸分解后，加硝酸氧化，加硫磷混合酸冒烟破坏碳化物。在室温下，用高锰酸钾将钒氧化为钒（Ⅴ），过量的高锰酸钾在尿素存在的情况下用亚硝酸钠还原，并加亚砷酸钠选择性地还原可能生成的高价铬（Ⅵ），最后用亚铁标准溶液滴定钒（Ⅴ）。

本方法适用于生铁、碳素钢、合金钢、精密合金、高温合金中钒的测定，测定范围大于 0.1%(质量分数)。

（2）主要试剂

1）硫磷混合酸：将 150mL 硫酸溶于 700mL 水中，冷却后，加 150mL 磷酸，用水

稀释至1000mL。

2）亚砷酸钠溶液$\left[c\left(\frac{1}{2}Na_3AsO_3\right)=0.10mol/L\right]$：向100mL水中加入0.49g As_2O_3、1.0g无水碳酸钠，加热溶解。

3）重铬酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.02000mol/L\right]$：称取0.9806g基准重铬酸钾，溶于水中，于容量瓶中稀释至1000mL。

4）硫酸亚铁铵溶液（4%）：采用硫酸溶液（5+95）配制。

5）硫酸亚铁铵标准溶液［$c(Fe^{2+})=0.020mol/L$］：将8.0g硫酸亚铁铵［$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$］溶解于300mL水中，加入50mL硫酸，冷却后用水稀释至1000mL。在溶液中放入纯铝片或纯铝线（可将电缆铝线绕成弹簧状放入，纯铝中应基本不含铁、锰），放置数天，使溶液中存在的少量Fe^{3+}还原，然后用0.02000mol/L重铬酸钾标准溶液标定，溶液浓度基本可以保持一个月以上。标定方法参见本节中“锰的测定”。

6）N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液（0.2%）：在100mL水中加入0.2g N-苯代邻氨基苯甲酸、0.2g无水碳酸钠，加热溶解。

指示剂本身具有还原性，校正值按下述方法测定：在150mL锥形瓶中，用滴定管或移液管移取5mL偏钒酸铵溶液（0.020mol/L，配制方法为：将2.340g NH_4VO_3溶解于热水中，冷却后于容量瓶中稀释至1000mL），加30mL硫磷混合酸和3滴指示剂溶液，然后用0.020mol/L硫酸亚铁铵标准溶液滴定至绿色为终点。在接近终点时，滴定速度要慢，另取一份偏钒酸铵溶液，加1滴指示剂溶液，同样滴定，两者所用硫酸亚铁铵标准溶液体积（mL）之差，即相当于2滴指示剂的校正值。指示剂的校正值随溶液中钒含量的增加而增加，通常取每滴指示剂的校正值相当于0.020mol/L硫酸亚铁铵标准溶液0.03mL。

7）硫酸镍溶液（20%）：采用硫酸溶液（1+24）配制。

（3）分析步骤　称取0.5～1.0g试样，置于200mL锥形瓶中，加35mL硫磷混合酸（钨含量高的钢应多加5mL磷酸），加热溶解，滴加2mL硝酸氧化（如果试样不易溶解，可先用王水或盐酸-过氧化氢溶解后加硫磷混合酸），蒸发至冒硫酸白烟，如果有黑色碳化物不溶，可稍冷，补加1～2mL硝酸，重复蒸发冒烟。稍冷，加约40mL（高钨钢约30mL）水，加热溶解盐类［如果有石墨炭，则应当过滤，并用硫酸溶液（5+95）洗涤并浓缩至30～40mL］，冷却，加2mL硫酸亚铁铵溶液（4%），摇匀，滴加高锰酸钾溶液（1%）至呈稳定的微红色，加1g尿素，放置1～2min后，滴加亚硝酸钠溶液（1%）至红色褪去，加3～5mL亚砷酸钠溶液（0.1mol/L），再滴加2～4滴亚硝酸钠溶液（1%），放置1～2min后，加入2滴指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液（0.020mol/L）滴定至亮绿色为终点。

（4）结果计算　钒的质量分数的计算公式为

$$w(V)=\frac{c(V+B)\times\frac{50.94}{1000}}{m}\times 100\%$$

式中 c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

B——指示剂的校正值，每滴指示剂约相当于0.020mol/L硫酸亚铁铵标准溶液0.03mL（mL）；

50.94——钒的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）通常钒的质量分数为0.1%～0.3%时，称取1.0000g试样；钒的质量分数大于0.3%时，称取0.5000g试样。钴含量较高的试样，如铁钴钒、钴铬钼钒磁钢等，称取0.10000g试样。按上述步骤操作至高锰酸钾氧化前，先加硫酸镍溶液（20%）至钴的粉红色被掩蔽后，再用高锰酸钾氧化，以下操作同分析步骤。

2）用高锰酸钾氧化钒时，要尽可能控制铬等不被氧化或即使铬被氧化了也不被硫酸亚铁标准溶液滴定。尤其是在分析高铬试样时要注意这一点。铬的氧化与铬含量、温度、高锰酸钾用量、酸度及氧化时间等因素有关。因此，在操作中通常采用以下一些必要的措施：

① 采用硫磷酸冒烟，可起到还原溶解试样中产生的铬（Ⅵ）的作用，尤其当测定高钨钢中的钒时效果更明显。

② 采用高锰酸钾氧化前，加少量硫酸亚铁铵溶液还原可能存在的锰（Ⅲ）、铬（Ⅵ），尤其是高铬、高锰试样必须这样做。

③ 氧化钒时，高锰酸钾溶液不能过量太多，微红色已经足够（高铬试样呈暗绿色），否则，铬有被氧化的倾向，尤其是高铬试样，不可避免铬被氧化，但应尽可能不使被氧化的铬量太多。

④ 滴定前，加亚砷酸钠选择性地还原铬（Ⅵ），再加亚硝酸钠还原由于铬的诱导反应而氧化的锰（Ⅲ），这对高铬低钒试样、高铬高钴试样（钴的催化作用使铬易被氧化）尤为重要。

⑤ 在低温时（低于15℃）应加高锰酸钾氧化。

⑥ 高铬试样也可借高氯酸氧化，滴加盐酸或氯化钠溶液挥发铬，但只适用于钒的质量分数小于0.5%的试样。钒的质量分数为1%时，在以氯化铬酰方式驱铬时，少量钒（0.01%～0.02%）形成氯化钒酰（$VOCl_3$）而挥发损失，因此一般不采用该方法。

3）分析含钨钢时，需按规定稀释溶液（加30mL水）。过度地稀释将导致钨干扰滴定终点，因为接近终点时呈蓝灰色，使终点不明显。磷酸用量不足或冒硫酸烟时间太短，也会出现这种现象。

4）试样中含铈时对测定有干扰，可用系数法扣除，即0.1%铈相当于0.036%的钒。

2. 硝酸氧化-亚铁滴定法

（1）方法提要 试样用酸溶解，在热的硫磷酸溶液中，用硝酸将钒氧化为钒（Ⅴ），部分锰也被氧化为锰（Ⅲ），在尿素存在的情况下，用亚硝酸钠还原以消除其

干扰，然后用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

（2）主要试剂

1）硫磷混合酸：在700mL水中加150mL硫酸，冷却后加150mL磷酸，用水稀释至1000mL。

2）亚砷酸钠溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}Na_3AsO_3\right)=0.10mol/L\right]$：在 100mL 水中，加入 0.49g As_2O_3、1.0g无水碳酸钠，加热溶解。

3）重铬酸钾标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.02000mol/L\right]$：称取0.9806g基准重铬酸钾溶于水，于容量瓶中稀释至1000mL。

4）硫酸亚铁铵标准溶液 $[c(Fe^{2+})=0.020mol/L]$：将 8.0g 硫酸亚铁铵 $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 溶于300mL水中，加入50mL硫酸，冷却后用水稀释至1000mL。在溶液中放入纯铝片或纯铝线（可将电缆铝线绕成弹簧状放入，纯铝中应基本不含铁、锰），放置数天，使溶液中存在的少量 Fe^{3+} 被还原，然后用0.02000mol/L重铬酸钾标准溶液标定，溶液浓度基本可以保持一个月以上。标定方法参见本书中“锰的测定”。

5）N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液（0.2%）：在100mL水中加入0.2g N-苯代邻氨基苯甲酸、0.2g无水碳酸钠，加热溶解。

（3）分析步骤　称取1.0000g（含钨钢称取0.5000g）试样，置于200mL锥形瓶中，加15mL硫磷混合酸（高铬钢先加10mL王水溶解试样，再加15mL硫磷混合酸）、7~8mL磷酸，温热溶解，滴加2~3mL硝酸氧化，蒸发至冒白烟（若碳化物不溶，则稍冷，补加2~3mL稍酸，重复蒸发冒烟），冷却1~2min，再小心加4~5mL硝酸溶液（1+1）进行氧化，煮沸驱除氮氧化物，冷却至微热，加50mL水、10mL硫酸溶液（1+1）[高铬钢试样加100mL水、20mL硫酸溶液（1+1）]，冷却，加2~3mL亚砷酸钠溶液（0.10mol/L）、3g尿素、3~5滴指示剂，使指示剂被锰（Ⅲ）氧化而显红色，然后滴加5~7滴亚硝酸钠溶液（1%）还原锰（Ⅲ），此时指示剂的红色仍保留，放置1~2min后，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，以溶液由樱桃红色转变为亮绿色为终点。

（4）结果计算　钒的质量分数的计算公式为

$$w(V)=\frac{c(V-B)\times\frac{50.94}{1000}}{m}\times100\%$$

式中　c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

B——指示剂的校正值，约相当于0.020mol/L亚铁溶液0.03mL（mL）；

50.94——钒的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）磷酸的存在有利于钒的氧化。硝酸溶液（1+1）用量为3~10mL，测定结果一

致。但值得注意的是，不能用浓硝酸氧化。因为生成的氮氧化物不易驱除，常使测定结果偏低。

2）在大量磷酸存在的情况下，钒的氧化还原电位增大，较易受到亚硝酸钠溶液的影响，因此需加入大量的尿素。

3）在锰（Ⅲ）被亚硝酸钠溶液还原之前加入指示剂，使指示剂被锰（Ⅲ）氧化显色，可以降低指示剂的校正值。对于高铬试样多加指示剂的情况，与指示剂被钒（Ⅴ）氧化显色时相反，校正值应从滴定所消耗的亚铁标准溶液体积中减去。因为滴定被锰（Ⅲ）氧化的指示剂至无色时，将消耗亚铁标准溶液，不论加入指示剂多少滴，校正值都是一样的，约相当于0.020mol/L亚铁标准溶液0.03mL。校正值的测定，可以用钒的质量分数小于0.001%的钢样按上述方法操作求得。

4）通常锰的质量分数在1%以下的试样，加5~7滴亚硝酸钠溶液就可以还原全部的锰（Ⅲ），略多加无碍。高锰试样应先将锰（Ⅲ）还原，即加3g尿素，滴加亚硝酸钠溶液至锰（Ⅲ）的红色褪去，再多加2滴或3滴，放置1~2min后，加1滴或2滴指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至终点。这样可避免因锰未还原完全而引起误差。但钒的质量分数应按下式计算：

$$w(\mathrm{V})=\frac{c(V+B)\times\frac{50.94}{1000}}{m}\times100\%$$

式中 c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

B——指示剂的校正值，每滴指示剂约相当于0.020mol/L亚铁标准溶液0.03mL（mL）；

50.94——钒的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

5）由于铬不被氧化或被氧化量极少，因此本方法对高铬试样的测定更为适合。同时，本方法还克服了高铬、高镍等试样在高锰酸钾氧化法中还原高锰酸钾时颜色不易辨认的缺点。

6）本方法中铈也被氧化，会干扰测定。

3. 钽试剂-氯仿萃取光度法

（1）方法提要　用酸溶解试样，以磷酸掩蔽铁的干扰，用高锰酸钾将钒氧化为五价状态，在尿素存在的情况下，以亚硝酸钠还原过剩的高锰酸钾。在 $c(\mathrm{HCl})=4\sim6\mathrm{mol/L}$ 的盐酸介质中，加入钽试剂（N-苯甲酰苯胺，即NBPHA），使钒（Ⅴ）生成络合物，萃取到三氯甲烷中，在波长535nm处测量吸光度，从而测得钒量。

本方法适用于钢铁中钒含量的测定，测定范围为0.005%~0.5%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）亚砷酸钠溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\mathrm{Na_3AsO_3}\right)=0.10\mathrm{mol/L}\right]$：在100mL水中，加入0.49g

As_2O_3、1.0g 无水碳酸钠，加热溶解。

2）钽试剂三氯甲烷溶液（0.25%）：储于棕色瓶中可稳定数月。

（3）分析步骤　按下列钒含量称取试样：钒的质量分数为 0.005%~0.10% 时，称取 1.0000g 试样；钒的质量分数为 0.10%~0.20% 时，称取 0.5000g 试样；钒的质量分数为 0.20%~0.50% 时，称取 0.2000g 试样。将试样置于 125mL 锥形瓶中，加 20~30mL 王水，加热溶解，加 15~20mL 高氯酸（当试样含钨时，加 15~20mL 高氯酸、5mL 磷酸和 5mL 硝酸溶解试样），加热至冒白烟，冷却，加约 30mL 水溶解盐类，加几滴过氧化氢还原铬，加热至沸腾并保持 1~2min，以分解过量的过氧化氢，冷却，于容量瓶中稀释至 100mL（必要时可干滤）。

移取 10~25mL 试液，置于 125mL 分液漏斗中，加 2mL 磷酸（1+1）[如果试样中含钨，则不加磷酸；如果钛量大于 1mg，加 3mL 三聚磷酸钠溶液（10%），以消除钛的干扰]，摇匀，加 0.5g 尿素，滴加高锰酸钾溶液（0.3%）至溶液呈微红色，放置 1min。小心滴加亚硝酸钠溶液（0.3%）至红色消退，加 2~5 滴（根据含铬量）亚砷酸钠溶液（0.10mol/L）以还原可能被氧化的铬，再滴 1~3 滴亚硝酸钠溶液（0.3%），摇匀，放置 1min。用移液管加 10mL 钽试剂三氯甲烷溶液（0.25%）及 20mL 盐酸，立即振荡萃取 1min，静置分层后，将有机相用干滤纸过滤于 1cm 或 2cm 比色皿中，在波长 535nm 处，以三氯甲烷或水作参比，测量吸光度。称取纯铁，随同试样做试剂空白一份。

（4）校准曲线的绘制　称取纯铁（不含钒或含尽可能低的已知量的钒），按试样处理，稀释至 100mL。从中分取 10~25mL 溶液数份，分别加入不同量的钒标准溶液（10μg/mL），按分析步骤氧化、萃取与测定，绘制校准曲线。

（5）附注

1）在较浓的盐酸溶液中，钒（Ⅴ）有还原的倾向，化学反应式为

$$2VO_3^- + 6Cl^- + 8H^+ = (VO)_2Cl_4 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$$

因此，加入盐酸后，应立即进行萃取，否则测定结果偏低。

2）萃取的有机相常因含有水而浑浊，因此要干滤，使溶液澄清后，再测吸光度。

3）本方法测定含量为 0.005%~0.5%（质量分数）的钒时线性良好，萃取后的络合物至少可稳定 10min。

4）本方法中钒的氧化步骤至关重要。试样分析和校准曲线的操作条件应完全一致，每份溶液从氧化到萃取要逐个地操作，不要成批显色，除特别规定外，每一个操作步骤不要拖延。

4. 二苯胺磺酸钠光度法

（1）方法提要　试样用酸分解，用高锰酸钾将钒氧化为五价状态，在尿素存在的情况下，以亚硝酸钠还原过剩的高锰酸钾。在硫酸介质中，钒（Ⅴ）氧化二苯胺磺酸钠而呈紫色，加磷酸抑制铁的影响，在波长 530nm 处测量吸光度。

本方法适用于钢铁中钒含量的测定，测定范围为 0.05%~0.5%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硫磷混合酸：在 700mL 水中，加 150mL 硫酸，冷却后，加 150mL 磷酸，用水

稀释至1000mL。

2）亚砷酸铵溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}Na_3AsO_3\right)=0.10mol/L\right]$：在100mL水中，加入0.49g As_2O_3、1.0g无水碳酸钠，加热溶解。

3）硫酸亚铁铵溶液［$c(Fe^{2+})$ = 0.05mol/L］：将2.0g硫酸亚铁铵［$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$］溶于少许水中，加5mL硫酸，冷却后用水稀释至100mL。

（3）分析步骤　称取0.5000g试样置于200mL锥形瓶中，加20mL硫磷混合酸，加热溶解（或加王水溶解后再加硫磷混合酸），滴加2～3mL硝酸氧化，蒸发至冒白烟，冷却，用水溶解盐类，于容量瓶中稀释至50mL（铸铁试液可干滤）。

移取试样溶液［钒的质量分数小于0.5%时，移取2mL（相当于0.02g试样）；钒的质量分数小于0.1%时，移取10mL］置于50mL容量瓶中，加20mL硫酸（1+1）、0.5g尿素，滴加高锰酸钾溶液（0.3%）至试液呈微红色，放置1～2min后，滴加亚硝酸钠溶液（0.3%）至红色消退，沿瓶壁加2～3mL亚砷酸钠溶液（0.10mol/L），再滴加2滴或3滴亚硝酸钠溶液（0.3%），加15mL磷酸（1+1），用水稀释至刻度，摇匀，冷却后，用移液管加1.0mL二苯胺磺酸钠溶液（0.05%），摇匀。

将溶液倒入2cm或3cm比色皿中，向剩余溶液中加数滴硫酸亚铁铵溶液（0.05mol/L），使紫色消退。以此作为参比溶液，在波长530nm处测定吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取不含钒或已知钒含量低的标样，按分析步骤溶解，稀释至50mL。从中移取试液七份置于50mL容量瓶中，分别加钒标准溶液（20μg/mL钒）0mL、1mL、2mL、…、6mL，按上述方法显色，测定吸光度并绘制校准曲线。每毫升钒标准溶液相当于钒质量分数为0.1%的试样0.02g（显色时）。

（5）附注

1）显色溶液中的硫酸含量应达20%，因为含量小时，灵敏度低，且稳定性也稍差；磷酸浓度应达到15%，因为磷酸能抑制铁的影响，但不能完全避免，磷酸含量少时，铁的干扰增大，空白溶液的色泽深。

2）钒的氧化还原电位随着磷酸的加入量增多而增高。在磷酸浓度高的溶液中，钒（V）较易被过量的亚硝酸钠还原（过量5～6滴尚无碍），并且磷酸浓度高时，滴加高锰酸钾氧化及亚硝酸还原时，粉红色的明显程度都将降低。因此，磷酸在氧化还原后加入较为有利，但磷酸中不应有还原性物质存在。

3）锰的质量分数超过8%（按取样0.02g显色计）时，会使测定结果偏低。在不含磷酸的0.4～4.0mol/L硫酸溶液中，用高锰酸钾氧化钒时，铈无干扰。

4）在室内温度较高时，显色溶液的稳定性较差，宜在10min内测定吸光度。在15℃时，吸光度可稳定30min。

5）由于铁的空白，校准曲线不从“零”点开始。取样量不同时，校准曲线基本上平行移动。

十、镍的测定

镍是钢中重要的合金元素之一。镍能提高钢的力学性能，提高钢的强度、韧性、

耐蚀性、耐热性以及导磁性等。镍还能够细化晶粒，提高钢的淬透性和硬度。镍与铬、钼等联合使用，还能提高钢的耐热性和耐蚀性。例如，在奥氏体钢中，镍含量超过8%（质量分数）时，可提高钢的耐蚀性能并具有良好的焊接性。在耐热钢中，镍含量超过20%（质量分数）时，可提高钢的耐热性；镍含量为25%（质量分数）时，具有抗熔融碱的特殊性能；镍含量为36%（质量分数）时，对热膨胀及电磁的敏感性很强。

镍钢中镍主要以固溶体形态存在。由于镍在钢中并不形成稳定的化合物，因此多数的含镍钢和合金都溶解于酸中。镍与盐酸、稀硫酸反应缓慢，而与稀硝酸反应快，生成硝酸镍，但是却又易被浓硝酸钝化。

镍的测定方法很多，但钢铁分析中都是利用镍-丁二酮肟反应进行分离或测定的。镍-丁二酮肟沉淀重量法、丁二酮肟沉淀分离-EDTA滴定法、碘氧化氨性丁二酮肟光度法、过硫酸铵氧化碱性丁二酮肟光度法及丁二酮肟三氯甲烷萃取光度法等，由于具有方法简单、准确的特点，因此广泛用于日常分析及标准物质的定值分析中，有的方法已纳入国家标准。

1. 丁二酮肟光度法

（1）方法提要　试样经酸分解，在有氧化剂存在的氨性或碱性介质中，镍（Ⅱ）与丁二酮肟生成一种可溶性的酒红色络合物，测量其吸光度，即可求得镍量。

显色溶液中必须有氧化剂存在，如碘、过硫酸铵等，否则将生成不溶性的丁二酮肟镍沉淀。加入柠檬酸或酒石酸络合铁、铝、铬等金属离子，可防止生成氢氧化物沉淀。

本方法适用于碳素钢、合金钢中镍含量的测定，测定范围为0.05%～30%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）碘溶液$\left[c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=0.10\text{mol/L}\right]$：称取12.7g碘、25g碘化钾，用少量水溶解后，用水稀释至1000mL，储于棕色瓶中。

2）过硫酸铵溶液（3%）：配制后储存勿超过3天。

3）氨性丁二酮肟溶液（0.1%）　将1.0g丁二酮肟溶于500mL浓氨水中，用水稀释至1000mL。

4）丁二酮肟乙醇溶液（1%）：温热溶解。

（3）分析步骤　称取0.5000g试样置于200mL锥形瓶中，加15mL硝酸（1+4）或10mL王水，加热溶解，加5mL高氯酸，蒸发至冒白烟并维持1～2min，此时铬氧化为六价，于容量瓶中稀释至50mL（含钨钢及铸铁试液可干滤）。

移取试样溶液［镍含量小于0.1%（质量分数）时，取10mL；镍含量为0.1%～0.5%（质量分数）时，取5mL；镍含量为0.5%～2%（质量分数）时，取2mL；镍含量为2%～5%（质量分数）时，取2mL］，置于100mL容量瓶中显色（各种试剂加倍加入）；对于不锈钢、耐热钢试样，吸取10mL稀释10倍后的试样溶液两份，分别置于50mL容量瓶中（相当于原始试液1mL，置于100mL容量瓶中显色）。

1）氨性溶液中显色

① 显色溶液：加入约 20mL 水、5mL 柠檬酸铵溶液（50%）、2.5mL 碘溶液（0.10mol/L）、10mL 氨性丁二酮肟溶液（0.1%），用水稀释至刻度。

② 参比溶液：用 10mL 氨水（1+1）代替氨性丁二酮肟溶液，其他操作与显色溶液相同。

1min 后，根据镍含量选用 1～3cm 比色皿，在波长 530nm 处，与参比溶液比较，测量吸光度。

2）碱性溶液中显色

① 显色溶液：加入约 10mL 水、10mL 酒石酸钠溶液（25%）、8mL 氢氧化钠溶液（10%）、10mL 过硫酸铵溶液（3%）、2mL 丁二酮肟乙醇溶液（1%），用水稀释至刻度。

② 参比溶液：用 2mL 乙醇代替丁二酮肟乙醇溶液，其他操作与显色溶液相同。

10～15min 后，根据镍含量选用 1～3cm 比色皿，在波长 530nm 处，与参比溶液比较，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　移取镍标准溶液（20g/mL）0mL、2mL、5mL、…、20mL，分别置于 50mL 容量瓶中，按上述操作显色。另取任一份不加丁二酮肟而加氨水（1+1）或乙醇的溶液作为参比，测定吸光度并绘制校准曲线。显色时，每毫升镍标准溶液相当于镍含量为 0.10%（质量分数）的试样 0.02g。

加打底铁的校准曲线与不加打底铁的校准曲线是一致的。

（5）附注

1）在氨性及碱性溶液中，镍-丁二酮肟络合物的最大吸收波长分别在 440nm 及 465nm 处。但是，由于柠檬酸铁或酒石酸铁在此波长下有强烈吸收，因此测定钢铁中的镍含量时，选用 530nm 波长处测量吸光度，以避免柠檬酸铁或酒石酸铁的影响。在萃取分离光度法中，由于铁已分去，因此可以选用较短的波长测定，以提高测定的灵敏度。

2）丁二酮肟光度法测定镍的适宜条件是 50mL 显色液中含以下溶液：

① 氨性溶液：5mL 柠檬酸铵溶液（50%）（相当于 0.2mol/L）、2.5mL 碘溶液（0.10mol/L）（相当于 0.005mol/L）及 10mL 氨性丁二酮肟溶液（0.1%）（相当于氨 1.2mol/L，丁二酮肟 0.01g）。

② 碱性溶液：10mL 酒石酸钠溶液（25%）、8mL 氢氧化钠溶液（10%）、2mL 丁二酮肟乙醇溶液（1%）、10mL 过硫酸铵溶液（3%）。

镍含量小于 0.1%（质量分数）的试样，移取 10mL 试液。由于酸量增加，应多加 4mL 氢氧化钠溶液（10%）。

3）当在氨性溶液中显色且锰、钴及铜含量不高时，可以在 1min 内显色完全，不受铬（Ⅲ）的影响，显色溶液可稳定 20～30min。室内温度高、镍含量高时，应在 10min 内测量吸光度。而在强碱性溶液中显色，不含铬（Ⅲ）时，可以在 5～10min 内显色完全；铬（Ⅲ）的质量分数为 1%～5%（相当于显色液中有 0.2～1mg 铬）时，需

要放置30～40min才能显色完全。含少量乙醇时，稳定性较好，色泽可至少稳定3h，铬（Ⅵ）对测量无影响。因此，在碱性溶液中显色，溶解试样时宜用高氯酸冒烟将铬氧化为高价。

4）用丁二酮肟光度法测定镍时，锰、铜及钴对显色有影响。具体影响分别如下：

① 锰：在氨性溶液中显色时，锰使镍的测定结果偏高，其偏高程度与镍及锰的含量有关。通常，锰含量为5%（相当于显色溶液中有锰1mg）时，每含1%的锰将使镍的测定结果偏高0.007%。锰含量为10%时，每含1%的锰将使镍的测定结果偏高0.005%。

在碱性溶液中显色时，锰含量小于10%（相当于显色液中锰小于2mg）的试样，因参比溶液的色泽同样增深而抵消影响，基本上不干扰测定。

镍含量小于0.1%（质量分数）时，无论在哪一种介质中显色，锰含量高时都会阻碍镍的显色，使测定结果偏低。因此，当试样锰含量超过镍含量的100倍时，可以在试样溶液中加入镍标准溶液（50μg镍），以诱导镍在5min内（氨性溶液）或20min内（碱性溶液）显色完全。

② 铜：在氨性溶液中显色时，铜与丁二酮肟反应形成络合物，使镍的测定结果偏高。铜含量为1%～2.5%（相当于显色液中有0.2～0.5mg铜）时，使镍测定结果偏高0.006%～0.015%，且铜的干扰使显色液不稳定，造成负误差，尤其是当温度高时比较显著，应在10min内测量吸光度。但是，当铜含量超过0.5mg时，又不能进行校正，可在镍显色后的1～2min内，加入5mLEDTA溶液（0.02mol/L），然后稀释（参比溶液中应加入同样量的EDTA溶液），以消除铜的干扰。

在碱性溶液中显色时，铜含量为2.5%（即显色溶液有0.5mg Cu）时没有干扰，显色溶液可稳定1h。而同样铜含量为0.5mg、铁含量为0.1g时，色泽稳定性降低，特别是当室内温度高时。在显色后的10min内，加入5mL EDTA溶液（0.02mol/L），可使稳定性改善（参比溶液中应加入同样量的EDTA溶液）。

③ 钴：在氨性溶液中显色时，钴与丁二酮肟反应生成络合物消耗试剂；显色液中有2mg Co，对测定无干扰。

在碱性溶液中显色时，钴有干扰，钴含量为1%时可使镍测定结果偏高约0.005%（0.02g试样显色时）或0.015%（0.1g试样显色时）。随着铁含量的增多，钴的干扰增大。

此外，二价铁与丁二酮肟生成红色产物，干扰测定，需用氧化剂（如硝酸等）将铁氧化为三价。在碱性溶液中显色时，在加丁二酮肟前，溶液偶然会呈现紫色，这可能是铁的过氧化物或铬（Ⅵ）的产物，加1～2滴过氧化氢或加入乙醇即可使紫色消失。

2. 丁二酮肟沉淀重量法或沉淀分离-EDTA滴定法

（1）方法提要　试样经酸分解，高氯酸冒烟，使硅和钨脱水析出，将其滤除。在柠檬酸或酒石酸存在的情况下，在微氨性介质中，用丁二酮肟沉淀镍。若采用重量法，则称量烘干后的镍-丁二酮肟沉淀；若采用滴定法，则用酸溶解沉淀，加入过量的EDTA

溶液，以二甲酚橙作指示剂，用锌标准溶液返滴过剩的 EDTA 溶液。

本方法适用于钢铁中镍含量的测定，测定范围为 0.5% ~ 30%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）丁二酮肟溶液（3%）：将 20g 氢氧化钾（钠）溶于 400mL 水中，加 30g 丁二酮肟，搅拌至全部溶解，用水稀释至 1000mL。

2）丁二酮肟乙醇溶液（1%）：将 10g 丁二酮肟溶于 1000mL 乙醇中，使用前需过滤。

3）高铁氰化钾溶液（10%）：1mL 此溶液分别相当于 0.02g 钴和 0.02g 锰。此溶液可稳定 30 天。

4）洗涤液：向水中加几滴氨水，调节 pH 值为 8 左右。

5）EDTA 标准溶液［c(EDTA) = 0.02000mol/L］：称取 7.4448g 基准 EDTA = 钠（$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$）溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

6）锌标准溶液［$c(Zn^{2+})$ = 0.02000mol/L］：称取 1.6280g 基准氧化锌，置于 250mL 烧杯中，加入 7mL 盐酸（1+1），溶解后用六次甲基四胺溶液（20%）调节至 pH≈5，将溶液移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

（3）分析步骤　对于重量法，称取的试样量应使沉淀中镍含量保持在 25 ~ 70mg；对于滴定法，应使沉淀中的镍含量保持在 25 ~ 40mg。将试样置于 600mL 烧杯中，加 30mL（小于 2.5g 试样）或 50mL（大于 2.5g 试样）王水，盖上表面皿，加热溶解试样，然后加 0.5 ~ 1mL 氢氟酸、30mL（小于 2.5g 试样）或 50mL（大于 2.5g 试样）高氯酸，蒸发至冒白烟，使铬氧化至高价，冷却，加约 100mL 水溶解盐类，煮沸约 5min，除去氯化物，用快速滤纸过滤除去石墨及硅、钨、铌、钽的氧化物，收集滤液于 800mL 烧杯中，用热高氯酸（1+49）洗涤滤纸 8 ~ 10 次，再用水洗 2 次。

第一次沉淀镍：当试样中铜含量和钴含量均小于 5mg 时，用水将试液稀释至约 400mL，加 50mL 柠檬酸铵溶液（50%），用氨水（1+1）中和并用盐酸（1+1）重新酸化，加热至约 90℃，每 10mg 镍加 10mL 丁二酮肟溶液（3%），用氨水（1+1）中和并过量 2mL（此时溶液 pH 值为 8 ~ 9），搅拌均匀，在约 65℃ 放置 2h，快速冷却至室温，用 12.5cm 快速滤纸过滤，用冷洗涤液洗涤 6 ~ 8 次。

试样中铜含量大于 5mg 时，应增加丁二酮肟的用量［按每 10mg 镍加 10mL 丁二酮肟溶液（3%）再过量 30mL 计算］，按上述方法操作。

试样中钴含量大于 5mg 时，将试液蒸发至约 100mL，加 100mL 柠檬酸铵溶液（50%）及 65mL 氨水（1+1），加高铁氰化钾溶液（10%）（每 0.1g 钴和锰加入 6mL），充分氧化钴和锰，再过量 10%，搅拌均匀（此时溶液呈红色），用氨水（1+1）或乙酸调节 pH 值约为 8，加 50mL 乙醇（95%）和 100mL 丁二酮肟溶液（3%），搅拌均匀，在室温下放置 4h，检验溶液的 pH 值是否为 8，然后用快速滤纸过滤，以洗涤液洗涤滤纸 6 ~ 8 次。

第二次沉淀镍（采用滴加法时，则不需要第二次沉淀镍）：当试样中铜含量小于 20mg、钴含量小于 25mg 时，将第一次得到的镍-丁二酮肟沉淀及滤纸置于原烧杯中，

加 15mL 浓硝酸、5mL 高氯酸，加热氧化分解有机物，提高温度至冒白烟，冷却，用水稀释至约 400mL，加 10mL 柠檬酸溶液（5%），用氨水（1+1）中和并过量 2mL，充分搅拌，加入 50mL 丁二酮肟乙醇溶液（1%），搅拌，在 80℃放置 2h，然后慢慢冷却到 50℃，充分搅拌，冷却至室温。

1）重量法测定：将沉淀过滤到预先在 110℃烘干，在干燥器中冷却并称至恒量的 4 号玻璃坩埚中，用洗涤液充分洗涤烧杯和坩埚（约 15 次），在整个洗涤过程中，不要使沉淀干燥，在 110℃将坩埚和沉淀烘干 2h，在干燥器中冷却至室温，称至恒量。

镍的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ni})=\frac{(m_1-m_2)\times 0.2032}{m_0}\times 100\%$$

式中　m_1——坩埚与镍-丁二酮肟沉淀总质量（g）；

m_2——坩埚质量（g）；

m_0——试样称量（g）；

0.2032——将镍-丁二酮肟沉淀换算成镍的系数。

2）滴定法测定　用少量热盐酸（1+2）和温水交替溶解滤纸上的沉淀，接收溶液于原烧杯中（当继续第二次沉淀后的操作时，先用 12.5cm 的快速滤纸过滤，用冷洗涤液洗涤滤纸），用热水充分洗涤滤纸，将溶液稀释至约 100mL，加热煮沸几分钟，冷却，准确加入 EDTA 标准溶液（每 10mg Ni 加入 8.5mL 并过量约 5mL），记录下消耗 EDTA 标准溶液的总体积，加数滴对硝基酚指示剂溶液（0.2%），用氨水（1+3）调节溶液由天蓝色转为绿黄色（镍量低时为黄色），小心地滴加盐酸（1+1）至绿黄色恰好转为天蓝色，并过量 1 滴，加 0.5g 六次甲基四胺、数滴二甲酚橙指示剂溶液（0.2%），用锌标准溶液返滴定至溶液由绿黄色转为红紫色为终点。

镍的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ni})=\frac{[c(\mathrm{EDTA})V_{\mathrm{EDTA}}-c(\mathrm{Zn^{2+}})V_{\mathrm{Zn}}]\times\frac{58.69}{1000}}{m}\times 100\%$$

式中　$c(\mathrm{EDTA})$——EDTA 标准溶液的浓度（mol/L）；

V_{EDTA}——标准溶液的加入体积（mL）；

$c(\mathrm{Zn^{2+}})$——锌标准溶液的浓度（mol/L）；

V_{Zn}——返滴定所消耗锌标准溶液的体积（mL）；

58.69——镍的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（4）附注

1）当试样中含钴和铜时，可按下面的方法处理：往滤去石墨等的试液中逐滴加入硫酸肼溶液（10%），直至铬被完全还原，再用控制电解法去铜（即在 -0.15V 的阴极电位时开始沉积铜，逐渐降低电位至 -0.30V，在很低的稳定电流下，40min 后铜沉积完全，切断电路，取出电极，并用水冲洗干净），将约 5mL 硝酸加入试液中，蒸发至冒

白烟，使铬氧化完全，冷却，用水稀释至100mL。加热溶解盐类，煮沸约5min，除去氯化物，以下按分析步骤中“试样中钴含量大于5mg时”的步骤进行。

铜含量高时，也可用硫代硫酸钠掩蔽铜，但这时应控制溶液pH值为6~7，在40~50℃时沉淀。

2）由于镍-丁二酮肟沉淀能溶于乙醇、乙醚、四氯化碳、三氯甲烷等有机溶剂中，因此，在沉淀时要注意勿使乙醇的量超过15%，沉淀过滤后也不宜用乙醇洗涤。

3）丁二酮肟沉淀分离镍时，用酒石酸作掩蔽剂，宜在pH值为6~7的乙酸铵缓冲介质中沉淀；而用柠檬酸作掩蔽剂时，宜在pH值为8~9的微氨性介质中沉淀。

3. 氢氧化铁分离-丁二酮肟光度法

（1）方法提要　试样用高氯酸及硝酸溶解，加入碘溶液，用氨水使溶液呈碱性后，加入丁二酮肟溶液，过滤氢氧化铁后，测量镍-丁二酮肟络合物的吸光度。

本方法适用于钢铁中镍含量的测定，测定范围在1%（质量分数）以下。

（2）主要试剂

1）碘溶液$\left[c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=0.020mol/L\right]$：称取2.6g碘及10g碘化钾，加少量水溶解，用水稀释至1000mL，储存于棕色瓶中。

2）丁二酮肟溶液（1%）：将10g丁二酮肟溶于1000mL氢氧化钠溶液（1%）中。

（3）分析步骤　称取0.5g试样，置于300mL锥形瓶中，加15mL高氯酸、5mL硝酸，加热溶解（高铬试样先用王水溶解后，再加15~20mL高氯酸），加热冒白烟（高铬试样加盐酸或氯化钠粉末挥发铬），冷却后，加约50mL水，溶解盐类后，移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度。

移取试液（镍质量分数小于0.2%时，取50mL；镍质量分数为0.2%~0.5%时，取20mL；镍质量分数为0.5%~1.0%时，取10mL），置于100mL容量瓶中，用水稀释至约50mL，加10mL碘溶液（0.020mol/L），混匀，静置5~10min，以还原试液中的铬（不含铬时可缩短静置时间），加20mL氨水，用流水冷却至室温（分取的试液中铜含量在0.3mg以上时，应冷却至15℃以下），加3mL丁二酮肟溶液（1%），用水稀释至刻度，混匀。

测定吸光度：

1）分取的试液中铜含量小于0.3mg时，用干滤纸过滤部分显色溶液，分离氢氧化铁等沉淀，弃去初始滤液后滤于比色皿中，在显色后的30min之内，在波长440nm处测定吸光度。

2）分取的试液中铜含量大于0.3mg时，用干滤纸过滤部分显色溶液，分离氢氧化铁沉淀，弃去初始滤液，取约30mL滤液置于100mL烧杯中，加0.1g EDTA，搅拌溶解，立即取部分溶液置于比色皿中，在加EDTA后，于5min内，在波长440nm处测定吸光度。

（4）校准曲线的绘制　用已知镍含量的标准样品，按分析步骤操作，绘制校准曲线。

（5）附注

1）碘溶液中的碘化钾还原铬（Ⅵ）时，不能立即进行完全；当分取的试液中含1～4mg铬时，应放置10min后再加入氨水。

2）显色后的镍-丁二酮肟络合物，在室温下至少可稳定30min，加EDTA后络合物不稳定，应充分冷却，并在5min内测定完。

十一、钛的测定

以合金元素存在于钢中的钛，能与氢、氧、氮形成较稳定的化合物（如TiN、TiO_2、TiS等），从而可以防止和减少钢中气泡的产生。部分钛可与碳形成稳定的碳化物，如TiC等。因此，钛是一种良好的脱氧去气剂，是固定碳和氮的有效元素。加入适量的钛，能改善钢的品质和力学性能，能提高耐热钢的抗氧化性和热强性，有防止和减轻不锈耐酸钢晶间腐蚀和应力腐蚀的作用。由于钛能细化晶粒和固定碳，因此对钢的焊接性也有利。

钛可溶于盐酸、浓硫酸、王水及氢氟酸中。钢中的钛除固溶钛外，还有化合钛。各种化合钛对酸的溶解性质有差异，因此，在分析方法中有总钛量、化合钛和金属钛测定的区别（也有的区别为酸溶钛及酸不溶钛）。

在钛的分析操作中，以下两点应引起注意：一是钛（Ⅳ）在弱酸性溶液中很容易水解形成白色偏钛酸沉淀或胶体，难溶于酸和水，因此在分析过程中应保持溶液具有一定的酸度，以防止水解，或采用加络合剂的办法掩蔽钛；二是钛（Ⅲ）呈紫色，不稳定，容易被空气或其他氧化剂氧化为钛（Ⅳ）。

以钛的氧化还原性而建立的滴定法，主要用于钛含量较高试样的测定。应用掩蔽与解蔽技术的EDTA滴定法成功地用于钛测定并实现了钛、铝联测。光度分析法简单、快速、准确，已广泛用于钢铁分析中钛的测定，其中，变色酸光度法、二安替比林甲烷光度法及过氧化氢光度法应用最为普遍，并被列入国家标准。

1. 变色酸光度法

（1）方法提要　试样经酸分解，在有草酸或抗坏血酸存在的酸性介质中，钛（Ⅳ）离子与变色酸（1，8-二羟基萘3，6-二磺酸钠）形成棕红色的络合物，测其吸光度，可求得钛含量。

显色反应和络合物的色泽与酸度密切相关：在硫酸（3+1）中，形成紫红色络合物；在硫酸（2+98）中，形成红色络合物；在pH值为3时灵敏度较高，在pH值为3～6时络合物呈橙黄色，在pH值大于6时呈黄色。在钢铁分析中，一般在pH值为3（抗坏血酸还原铁）或pH值为0.7（草酸络合铁）的溶液中进行钛的光度测定。

本方法适用于生铁、碳素钢、镍基或铁基高合金中钛含量的测定，测定范围为0.01%～3.0%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）草酸-硫酸溶液：在100mL溶液中含5g草酸及1mL硫酸。

2）氟化铵溶液（35%）：储于塑料滴瓶中。

3）缓冲溶液：

① 在100mL溶液中含50mL冰乙酸、3.3g乙酸钠（$CH_3COONa \cdot 3H_2O$）或2g无水乙酸钠。

② 在100mL溶液中含50mL冰乙酸、10g乙酸钠（$CH_3COONa \cdot 3H_2O$）或6g无水乙酸钠。

4）变色酸溶液（3%）：称取3g变色酸（钠盐），加少量水调成糊状，用水稀释至100mL，加3g亚硫酸钠（必要时，可过滤），储于棕色瓶中避光保存。此溶液呈淡黄色，通常可使用1～2个月，溶液颜色加深时则不能再用。不同批号的变色酸需绘制校正曲线。

（3）分析步骤　称取0.5000g试样，置于200mL锥形瓶中，加15mL硝酸（1+4）或10mL王水，加热溶解，加5mL高氯酸，蒸发至冒白烟约1min，冷却，于容量瓶中稀释至50mL（铸铁溶液可干滤）。

1）抗坏血酸掩蔽法（pH=3）分析步骤：移取2mL（钛的质量分数小于0.1%时，取5mL）试液，置于50mL容量瓶中，加约30mL水、5mL（移取5mL试液时，加15mL）抗坏血酸溶液（1%）、1滴溴酚蓝指示剂（0.1%），用氨水（1+4）调节至溶液恰呈蓝色，再用盐酸（1+2）调节至呈黄色，加6mL乙酸溶液（1+1），摇匀（此时溶液pH值约为2.5），用移液管加2mL变色酸溶液，用水稀释至刻度。

将显色溶液倒入1～3cm比色皿中，于剩余溶液中加2滴或3滴氟化铵溶液（35%），使钛的色泽褪去，以此为参比溶液，在波长490nm处，测量吸光度。

2）草酸掩蔽法（pH=0.7）分析步骤：移取2mL或5mL试液，置于50mL容量瓶中，加25mL草酸-硫酸溶液、约15mL水，高铬试样溶液滴加5～10滴亚硫酸钠溶液（1%）还原铬（Ⅵ），用移液管加5mL变色酸溶液，用水稀释至刻度。

将显色溶液倒入2～3cm比色皿中，于剩余溶液中加2滴或3滴氟化铵溶液（35%），使钛的色泽褪去，以此为参比溶液，在波长490nm处，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取0.5g纯铁，按分析方法溶解、稀释，从中移取2mL（或5mL）稀释液数份，置于50mL容量瓶中，加钛标准溶液（0.025mg/mL）0.5mL、1.0mL、…、8mL，然后按方法显色、测量吸光度并测定校准曲线。每毫升钛标准溶液相当于0.02g钛含量为0.125%（质量分数）的试样（显色时）。

（5）附注

1）钢铁中钛以固溶钛、碳化钛（TiC）、氮化钛（TiN）、氧化钛（TiO_2）、磷化钛（TiP）及碳氮化钛等形态存在，用稀酸溶解，试样中除氧化钛（量极少）外尚有部分氮化钛不溶，经硫酸或高氯酸冒烟可使其溶解。但按上述方法测定的钛是酸溶性钛，若要求测定总钛，需做如下处理：在测定酸溶性钛的操作中，试样溶解、冒烟后，冷却，加水溶解盐类，加少许纸浆，用慢速滤纸过滤，用盐酸（1+100）洗涤沉淀2次或3次，用温水洗涤2次，将沉淀和滤纸置于铂坩埚中，低温干燥、灰化，加2g焦硫酸钾，于700～750℃熔融，冷却，用试样溶液浸取熔块后，于容量瓶中稀释至50mL，然后按上述方法显色、测定。

若用10mL硫酸（1+99）浸取上述熔块，于容量瓶中稀释至50mL，按上述方法显

色、测定，得到的结果为酸不溶钛量。

通常，酸不溶钛量一般小于0.01%（质量分数），日常分析中可以只分析酸溶性钛。

2）在抗坏血酸掩蔽法中，用氨水调节时不要过量，尽管有抗坏血酸络合钛，防止在中和过程中钛的水解，但是氨水过量太多，即使再酸化，测定结果也偏低。试样含铬时，也会由于铬的水解，导致钛的测定结果偏低。

为了简化操作，避免调节酸度时水解引起钛的测定结果偏低，也可以在加入抗坏血酸溶液后加1～2mL缓冲溶液（移取2mL试液时）或加4mL缓冲溶液（移取5mL试液时），然后加变色酸溶液。

此外，显色时应逐个试液进行。加入抗坏血酸后，应放置较长的时间再加变色酸，显色后测定结果将偏低。而已显色的溶液色泽稳定，测量吸光度时可以成批量地进行。

3）在草酸介质中显色比在抗坏血酸介质中显色的灵敏度低约50%，但铬无干扰。

4）纯铁及碳素钢中微量钛可按下述方法测定：称取5.000g试样，置于400mL烧杯中，加100mL硫酸（1+9），加热溶解，冷却至溶液温度低于15℃，边搅拌边滴加约2mL铜铁试剂溶液（6%），至沉淀带红褐色即可（铜铁试剂加入量太多，铁沉淀的量也增多），然后加少量纸浆，过滤，用盐酸（1+9）洗涤沉淀，将沉淀及滤纸置于坩埚中，低温灰化，加2g焦硫酸钾，在低于750℃下熔融，冷却，用硫酸（3+97）浸出并稀释至25mL，从中移取5～20mL试液，置于50mL容量瓶中，按上述方法显色。

2. 二安替比林甲烷光度法

（1）方法提要　试样经酸溶解，在盐酸介质中，钛与二安替比林甲烷形成黄色络合物，在波长395nm处测量溶液的吸光度。

显色反应宜在$c(HCl)=0.5\sim5mol/L$或在硫-盐酸介质中进行，后者更能降低底色和提高选择性。铁（Ⅲ）也能与试剂生成红色络合物，但是会严重干扰，应采用抗坏血酸将其还原为铁（Ⅱ），即使多达100mg也不干扰。铬（Ⅵ）、钒（Ⅴ）、钼（Ⅵ）等由于被还原为低价，也不会干扰。但由于离子会呈现色泽，需通过参比消除，如钨和铌，可用磷酸和酒石酸使其形成相应的络合物。

本方法适用于合金钢和高温合金中钛含量的测定，测定范围为0.1%～3.5%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）二安替比林甲烷溶液（5%）：用盐酸（1+9）现配。

2）抗坏血酸溶液（5%）：当日配制。

（3）分析步骤　称取0.1000g试样，置于150mL锥形瓶中，加入10mL盐酸和5～7mL硝酸，加热溶解，冷却，加入15mL硫酸（1+1）、2～3mL磷酸（当试样中含钨时），加热蒸发至冒硫酸烟，冷却，加入15mL酒石酸溶液（20%）（试样中含铌和钽时），加入20mL盐酸（1+9）加热溶解盐类，冷却，移入200mL容量瓶中，以盐酸

（1 +9）稀释至刻度（必要时可干滤）。

移取试液（钛的质量分数为 0.1% ~1.0% 时，取 20mL；钛的质量分数为 1.0% ~2.0% 时，取 10mL；钛的质量分数为 2.0% ~3.5% 时，取 5mL）两份，各置于 100mL 容量瓶中，分别进行显色溶液和参比溶液操作。

显色溶液：加 10mL 抗坏血酸溶液（5%），摇匀，放置 5min 后，加 15mL 盐酸及 10mL 二安替比林甲烷溶液（5%），用水稀释至刻度。

参比溶液：除了用 10mL 盐酸（1 +9）代替二安替比林甲烷溶液外，其余同显色溶液的操作。

放置 5min 后，在波长 395nm 或波长 420nm 处，用 1 ~3cm 比色皿测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取 0.1g 纯铁，按上述方法溶解、稀释，移取 10 份一定量的溶液，分别加入钛标准溶液（0.1mg/mL）1mL、2mL、4mL、…、10mL，按上述方法显色，测量并绘制校准曲线。

（5）附注

1）按上述方法测定的含钛量为酸溶性钛的量。若要测定总钛量，可按下述方法处理：加入 20mL 盐酸（1 +9），加热溶解盐类，加入少量纸浆，用慢速滤纸过滤，用盐酸（1 +100）洗涤沉淀 2 次或 3 次，水洗 2 次，将沉淀及滤纸置于铂坩埚中，低温干燥、灰化，在 700 ~750℃，加 1g 焦硫酸钾熔融，冷却，用盐酸（1 +9）浸出熔块，并移入主溶液中，以下按上述方法显色测定。

通常当酸不溶钛的质量分数小于 0.01% 时，日常分析中可不做熔融处理。

2）铁（Ⅲ）用抗坏血酸还原后不能完全消除其空白值。铁量不同或室温不同（夏天或冬天）时，铁的残余色泽有差异。因此，校准曲线中的铁含量应大致与试样一致，以消除其误差。

3）铬在硫酸介质中不干扰。在磷酸介质中，铬含量在 2mg/50mL 以上时，将严重延缓钛的显色速度。有磷酸或酒石酸存在时，显色后需放置 45 ~50min 才能显色完全。

十二、铜的测定

通常，铜是钢中的有害杂质，会使钢的力学性能降低，破坏钢的焊接性能，可使钢在锻轧等加工时产生热脆性，出现鳞状裂纹并可导致加热时钢表面氧化等，严重影响钢的质量。因此，一般应控制铜含量小于 0.25%（质量分数），而高温合金中其含量应小于 0.1%（质量分数）。但是，有时也特意往钢中加入铜以代替部分镍，这样可以提高钢的退火硬度和降低成本。在低碳低合金钢中，铜与磷同时存在时，可提高钢的耐大气腐蚀性能；铜与铬、锑同时存在时，可大大提高耐硫酸露点腐蚀的能力。在奥氏体不锈钢中加入 2% ~3%（质量分数）的铜，可提高其对硫酸、磷酸及盐酸等的耐腐蚀性及对应力腐蚀的稳定性。

铜在钢中主要以固溶体及少量极微细的金属夹杂物（如 Cu_2O、CuS 等）形态存在。铜不溶解于稀盐酸及稀硫酸中，却易溶解于稀硝酸、热的浓硫酸及盐酸-过氧化氢中。

铜在光度分析中，主要是在铜含量高时有色泽影响，应考虑色泽空白。

在钢铁分析中，较高含量的铜可用电解重量法及硫代硫酸钠滴定法测定；低含量及微量铜，可用铜试剂（DDTC）光度法、双环己酮草酰双腙（BCO）光度法、新亚铜灵萃取光度法或2，2′-联喹啉光度法测定。

1. 双环己酮草酰双腙光度法

（1）方法提要　试样经酸溶解后，用高氯酸冒烟，以柠檬酸铵掩蔽铁等，在pH值为8.5~9.3的氨性介质中，双环己酮草酰双腙（BCO）与铜（Ⅱ）形成蓝色络合物，以此进行铜的光度法测定。

显色反应的适宜酸度为pH=7~10。当pH值小于6.5时，不能形成络合物，而当pH值大于10时，络合物的蓝色迅速消退。Fe^{3+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Cr^{3+}对显色反应有干扰，因它们也可与BCO形成可溶性呈色的络合物。Fe^{3+}可用柠檬酸铵掩蔽；将Cr^{3+}氧化成Cr(Ⅵ）可消除其干扰；增加BCO的用量，可减少Ni^{2+}、Co^{2+}的影响。

本方法适用于钢铁中铜含量的测定，测定范围为0.01%~1.2%(质量分数)。

（2）主要试剂

1）双环己酮草酰双腙溶液（0.1%）：称取0.5g双环己酮草酰双腙，加入少量水，用玻璃棒仔细压碎，加入50mL乙醇和400mL约60℃的热水，搅拌溶解（有不溶残渣时，可过滤)，以水稀释至500mL。此溶液可稳定1个月。

2）中性红指示剂溶液（0.1%乙醇溶液)：pH值由6.8升至8时，溶液颜色由红色变黄色。

（3）分析步骤　称取0.1~0.25g试样，置于150mL锥形瓶中，加10mL王水（也可用稀硝酸或盐酸-过氧化氢溶解)，加热溶解，加5mL高氯酸，继续加热至冒白烟约1min，冷却，加约20mL水，加热溶解盐类，移入50mL容量瓶中，用水稀释至刻度(生铁试液、钨酸等浑浊时可干滤)。

移取5~10mL试液两份，分别置于50mL容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加2mL柠檬酸铵溶液（50%)，加约10mL水、1滴中性红指示剂，滴加氨水（1+1）至溶液由红色变黄色，再过量5~6滴，在摇动下加入10mL BCO溶液(0.1%)，用水稀释至刻度。

参比溶液：同显色溶液操作，但不加BCO溶液。

放置5min后，用1~3cm比色皿，在波长600nm处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取纯铁，按上述方法溶解、稀释，移取数份此溶液，分别置于50mL容量瓶中，依次加入一定量的铜标准溶液（10g/mL)，按上述方法显色、测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）试样中铜含量与称样量、分液比的关系见表2-7。

2）铜（Ⅱ）BCO络合物的色泽和稳定性受pH值影响很大，因此要严格控制pH值。氨水应采用新开瓶的配制，并注意保持密闭，不使其浓度降低而影响pH值。

3）铁对测定有影响，可以用柠檬酸铵掩蔽。但在酸性溶液中，Cu^{2+}有被柠檬酸铵

还原成低价的倾向，所以放置时间不宜过长，应立即加氨水调节至碱性。

表 2-7 铜含量与称样量、分液比的关系

w(Cu)(%)		0.01~0.10		0.05~0.30		0.10~0.60		0.20~1.20	
称样量（g）×分液比		0.2500×10/50		0.2500×10/50		0.2500×5/50		0.1000×5/50	
加入铜标准溶液（10μg/mL）的量	相当于试样中铜的质量分数	(mL)	(%)	(mL)	(%)	(mL)	(%)	(mL)	(%)
		0	0	0	0	0	0	0	0
		0.5	0.01	2	0.04	2	0.08	2	0.20
		1.0	0.02	3	0.06	3	0.12	4	0.40
		2.0	0.04	6	0.12	6	0.24	6	0.60
		3.0	0.06	9	0.18	9	0.36	8	0.80
		4.0	0.08	12	0.24	12	0.48	10	1.00
		5.0	0.10	15	0.30	15	0.60	12	1.20
比色皿/cm		3		1		1		1	

4）镍、钴共存量大时，应适当增加 BCO 用量。

5）显色温度在 10~25℃时对显色反应影响不大。夏天室内温度过高，加氨水后应先以流水冷却，再显色。冬天室内温度低时，可利用氨水中和所产生的热量，立即加 BCO 溶液显色。室内温度高时，显色速度快，但显色稳定性较差。室内温度低时，显色速度慢，但色泽较稳定。因此，必须根据显色温度，正确掌握读数时间。通常在 30min 内测定完毕，否则色泽会稍有变化。

2. 新亚铜灵萃取光度法

（1）方法提要　试样用王水溶解，高氯酸冒烟，在柠檬酸存在的情况下，用盐酸羟胺或抗坏血酸将 Cu^{2+} 还原为 Cu^{+}，在 pH 值为 4~6 的条件下与新亚铜灵（2，9-二甲基-1，10-二氮菲）生成黄色络合物，用氯仿（或 1，2-二氯乙烷）萃取，测其吸光度。

由于铬（Ⅵ）有一定干扰，因此，应将其还原为铬（Ⅲ），且铬（Ⅲ）量大于 4mg 时又有负干扰。因此，高铬试样应采用盐酸挥发铬，将其大部分除去。

本方法适用于碳素钢、生铁、合金钢及精密合金中铜含量的测定，测定范围为 0.005%~1.0%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸羟胺溶液（10%）：当日配制。

2）新亚铜灵溶液（0.1%乙醇溶液）。

（3）分析步骤　称取 0.1000g 试样，置于 150mL 锥形瓶中，加 5mL 王水，加热溶解后，加 5mL 高氯酸，蒸发至冒白烟。当铬含量高时，滴加盐酸挥发铬，反复数次，直至铬绝大部分被除去，冷却，加约 15mL 水，微热溶解盐类［如有铬（Ⅵ），应滴加几滴亚硫酸钠溶液（2%）还原］，冷却（必要时过滤）。

当铜含量小于0.05%（质量分数）时，将试液直接移入125mL的分液漏斗中，加约20mL水、5mL柠檬酸铵溶液（50%）、5mL盐酸羟胺溶液（10%），摇匀（此时溶液pH值必须控制在4～6之间），加10mL新亚铜灵溶液（0.1%），摇匀，放置5min，加10mL三氯甲烷，剧烈振荡1min，静置分层，将有机相干过滤于1～3cm比色皿中（弃去初始的滤液），以三氯甲烷为参比，于波长460nm处测量吸光度。

当含铜量大于0.05%（质量分数）时，将试液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。根据试液中的铜含量，移取5mL或10mL试液置于125mL分液漏斗中。以下按铜含量小于0.05%（质量分数）的操作进行，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　移取0～5mL铜标准溶液（10μg/mL），分别置于125mL分液漏斗中，加约25mL水，以下按铜含量小于0.05%（质量分数）的操作进行，测量吸光度，绘制校准曲线。

也可以用与试样组分相似的几个标准样品，按分析步骤进行操作来绘制校准曲线。

（5）附注

1）显色溶液的pH值可用pH试纸检查，采用氨水（1+1）调节。

2）萃取出来的黄色络合物至少可以稳定数小时，但由于溶剂具有挥发性，最好应迅速地测量吸光度。

3. 硫代硫酸钠沉淀分离-碘量法

（1）方法提要　试样经酸分解后，制备成硫酸溶液，用硫代硫酸钠沉淀铜（Cu_2S形式），分离后用硝酸、高氯酸破坏滤纸及沉淀，使之转化为Cu^{2+}。在稀乙酸的弱酸性介质中，加入碘化钾，与Cu^{2+}反应，生成碘化亚铜沉淀，并析出等物质的量的碘，然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定碘，从而测得铜含量。

加少量氟化铵，以消除砷、锑、铁的干扰。为使终点更加敏锐，加入硫氰酸铵进一步络合Cu_2I_2，以提高测定结果的准确度。

当试样中含有较高的钛、铌时，由于有磷酸钛等的胶状沉淀生成，会干扰沉淀分离，可加大硫酸用量以消除其影响。钨及钒的干扰可改用15mL硫-磷酸冒烟，并适当增加硫代硫酸钠用量来消除。其主要化学反应式如下：

沉淀　$$2CuSO_4 + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O \xrightarrow[\text{或含一定量磷酸}]{H_2SO_4\text{介质}} Cu_2S\downarrow + S + 2H_2SO_4 + 2Na_2SO_4$$

还原　$$2Cu(OAc)_2 + 4KI \xrightarrow{pH=2\sim4} Cu_2I_2\downarrow + 4KOAc + I_2$$

滴定　$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

从反应式可知，Cu与$Na_2S_2O_3$是1∶1的反应关系。因此，铜的基本单元为Cu。

本方法适用于铸铁、合金钢、精密合金等中较高铜含量的测定，测定范围大于1%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硫磷混合酸：硫酸与磷酸的体积比为1∶2。

2）淀粉指示剂溶液（1%）：称取0.5g可溶性淀粉，置于小量杯中，加少量水调成浆状，倾入50mL沸水中，搅匀后冷却。应当天配制。

3）硫代硫酸钠标准溶液［$c(Na_2S_2O_3)=0.020mol/L$］：称取5.0g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$和0.2g无水碳酸钠，以不含二氧化碳的水溶解后稀释至1000mL，加10mL异戊醇或0.5mL三氯甲烷，摇匀，放置两天以上，按以下步骤标定：称取1.000g纯铜（质量分数大于99.0%）置于300mL烧杯中，加30mL硝酸（1+1）、10mL硫酸（1+1），加热溶解，蒸发至冒白烟，冷却，加约100mL水溶解盐类，然后逐滴加氨水（2+3）至生成的氢氧化铜沉淀完全溶解，小心加热，煮沸至无氨味，冷却，以乙酸调节成弱酸性，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度。

移取10mL此溶液置于150mL锥形瓶中，加约40mL水和2g碘化钾，摇匀，用硫代硫酸钠标准溶液滴定游离碘，待溶液呈淡黄色时，加约5mL淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失为终点。1mL硫代硫酸钠标准溶液相当的铜含量计算公式为

$$f=0.001\times\frac{V_1}{V_2}$$

式中 f——1mL硫代硫酸钠标准溶液相当的铜含量（g/mL）；

V_1——铜标准溶液的分取量（mL）；

V_2——硫代硫酸钠标准溶液的消耗量（mL）。

（3）分析步骤　称取0.2～0.5g（铜含量为15～25mg）试样，置于400mL烧杯中，加20～30mL王水（或稀硝酸、盐酸-过氧化氢，含钨、钒时改用15mL硫磷混合酸及15mL水溶解，滴加硝酸氧化并进行冒烟处理），加热溶解后，加20mL硫酸，蒸发至冒白烟约1min，稍冷，用水吹洗表面皿及杯壁至约30mL，加热溶解盐类后，加水至约250mL。加热至近沸，取下，在不断搅拌下，加入15mL硫代硫酸钠溶液（50%），加热煮沸至沉淀凝聚，溶液大致透明（时间小于30min），取下，用快速滤纸过滤，用热水将沉淀充分洗净，弃去滤液。

将沉淀及滤纸放于原烧杯中，加15mL硝酸、10mL高氯酸，加热破坏沉淀及硫，冒烟至近干，取下稍冷，用水（用量应少于60mL）洗净表面皿及杯壁，加热溶解盐类，取下，加水至约60mL，冷却，加1～3滴氟化铵溶液（15%），加1滴或2滴氨水（1+1）至蓝色出现，再用冰乙酸中和至蓝色褪去并过量1.5～2mL，加2g碘酸钾，搅匀后在暗处放置3～5min，用硫代硫酸钠标准溶液（0.020mol/L）滴定至淡黄色后，加5mL淀粉指示剂溶液（1%）、5mL硫氰酸铵溶液（10%），继续用硫代硫酸钠标准溶液（0.020mol/L）滴定至蓝色褪去（乳白色）为终点。

（4）结果计算　铜的质量分数的计算公式为

$$w(Cu)=\frac{fV}{m}\times100\%$$

式中 f——1mL硫代硫酸钠标准溶液相当的铜含量（g/mL）；

V——硫代硫酸钠标准溶液的用量（mL）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）沉淀的分离一般可在1%～4%的硫酸介质中进行，不允许有硝酸存在。加入10～25mL硫酸无明显影响，称样量多时可适当多加。铌、钛含量高时不得多加磷酸，应多加硫酸以防止钛沉淀析出而不能分离。钛含量小于8%（质量分数）、铌含量小于1.5%（质量分数）时无影响。

2）溶液煮沸时间不宜超过30min，否则测定结果有偏低的倾向。

3）要掌握好加完碘化钾后的放置时间，且宜低温、避光，以防 I_2 挥发。滴定时的速度尽量要快一些，以防止空气中的氧与KI反应析出 I_2 而使测定结果偏高反应式为

$$2H^+ + 2I^- + \frac{1}{2}O_2 = I_2 + H_2O$$

4）当钼、钒含量高时，在生成 Cu_2I_2 分离后，再用氢氧化钠分离一次，以消除干扰。

5）在微酸性介质中，用KI还原 Cu^{2+} 时，Fe^{3+}、Mo（Ⅴ）也有类似的反应，故加少量 NH_4F 络合掩蔽。溶液中的氮氧化物及 As^{3+}、Sb^{3+} 也能消耗 I_2，但As（Ⅴ）、Sb（Ⅴ）则不能。

6）加入硫氰酸铵可以改善滴定及防止终点回头。

十三、钼的测定

钼作为合金元素加入钢中，既可提高钢的强度，又不降低钢的可塑料和韧性，同时能使钢在高温下有足够的强度，并改善钢的冷脆性、耐磨性等。钼含量在2%～3%（质量分数）时，还能提高耐蚀钢耐有机酸及还原性介质腐蚀的能力。

在钢中，除固溶钼外，钼主要以碳化物（Mo_2C、MoC等）、氮化物（MoN）及硼化物等形式存在。因此，通常需用硝酸进行分解。对于稳定的钼碳化合物，必须加热至冒硫酸烟才能分解（有时还需在冒烟时滴加浓硝酸）。以上几点在测定钼时，应予以注意。

钼的测定方法很多，发展也很快。钢铁中钼的分析方法主要有重量法和光度法，如钼酸铅重量法、安息香肟分离重量法、硫化物沉淀分离重量法、离子交换分离-8-羟基喹啉重量法、硫氰酸盐直接光度法、硫氰酸盐-乙酸丁酯萃取光度法等。这些方法已纳入国家标准。重量法虽然准确度较高，但是由于操作复杂、冗长，要求也严，故日常分析中已较少应用。

1. 氯化亚锡还原-硫氰酸盐光度法

（1）方法提要　经酸溶解，在适当的酸度下 $\left[\text{一般控制在}\ c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=2.0\text{mol/L}\right]$，用氯化亚锡作还原剂，钼（Ⅴ）与硫氰酸盐形成橙红色络合物，测量其吸光度。

与此同时，铁（Ⅲ）被还原为铁（Ⅱ），消除了铁（Ⅲ）的干扰。一定量的铁及高氯酸的存在，有助于钼保持五价状态。铁含量增多时，还原所需时间需稍长。不含铁或铁含量很少时，钼的色泽降低，而且稳定性差。一般要求显色溶液中含有约50mg铁。钛（Ⅳ）的存在可促使铁（Ⅲ）加快还原，而且残留的硫氰酸铁色泽可以褪尽。

磷酸能与钛（Ⅳ）化合，使钛（Ⅳ）失去作用。磷酸的存在还会减缓硫氰酸铁的褪色速度，需放置 30min 以上（25℃）。因此，在磷酸介质中显色时，加入适量盐酸（0.5mol/L），一方面可促使硫氰酸铁褪色，另一方面可避免氯化亚锡因磷酸的存在而容易水解析出沉淀。

本方法适用于钢铁中钼含量的测定，测定范围为 0.10%～2.0%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硫磷混合酸：将 150mL 硫酸溶于 500mL 水中，冷却后加 300mL 磷酸，用水稀释至 1000mL。

2）硫盐混合酸：将 270mL 硫酸溶于 300mL 水中，冷却后加 200mL 盐酸、200mL 高氯酸，用水稀释至 1000mL。

3）硫酸-硫酸钛溶液：移取 20mL 三氯化钛溶液（15%），边搅拌边倾入 500mL 硫酸（1+1）中，滴加过氧化氢，使钛（Ⅲ）氧化，至紫红色消退，溶液恰呈黄色（过氧化氢不要多加），煮沸，黄色消退，冷却，加 50mL 高氯酸，用水稀释至 1000mL。

4）氯化亚锡溶液（10%）：称取 10g 氯化亚锡，溶于 5mL 盐酸中，用水稀释至 100mL。需当天配制。

也可以称取 200g 氯化亚锡，加 100mL 盐酸溶解（溶液的体积约 180mL），备用。此溶液比较稳定，放置 2 个月，锡（Ⅱ）的含量仅降低 1.5%，4 个月后仅降低 3.5%，仍可正常使用。使用时，量取此溶液 9mL，用水稀释至 100mL，即可得 10% 的氯化亚锡溶液。

5）铁溶液（10mg/mL）：称取 0.5g 纯铁或已知低钼（钼含量小于 0.002%）的钢样，加 10mL 王水溶解，加 5mL 高氯酸，蒸发至冒白烟，冷却后稀释至 50mL。

（3）分析步骤　称取 0.5000g 试样，置于 150mL 锥形瓶中。

1）对于碳素钢、铸铁、合金钢（除含钨钢）试样，加 15mL 硝酸（1+4）或 10mL 王水，加热溶解，加 5mL 高氯酸，蒸发至冒白烟，稍冷，加约 20mL 水，根据铬含量加 0.5～5mL 亚硫酸钠溶液（10%），使铬还原，煮沸，冷却，于容量瓶中稀释至 50mL（铸铁试液可干滤）。

移取 5mL 试液两份，分别置于 50mL 容量瓶中（钼含量大于 1% 时，移取 2mL 试液，外加 3mL 铁溶液），用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加约 10mL 水、10mL 硫酸-硫酸钛溶液、10mL 硫氰酸钠溶液（10%）、10mL 氯化亚锡溶液（10%），用水稀释至刻度，摇匀。

参比溶液：加约 20mL 水，不加硫氰酸钠溶液，其余同显色溶液操作。

将配制好的溶液放置 10～15min（室温为 15℃ 时放置 15min）。根据钼含量，选用 1cm（钼含量小于 1%）或 3cm（钼含量小于 0.4%）比色皿，在波长 500nm 处，与参比溶液比较测量吸光度。色泽可稳定 3h 以上。

2）对于含钨钢试样，加 20mL 硫磷混合酸（或用王水溶解后加硫磷混合酸），加 2～3mL 硝酸氧化，蒸发至冒白烟，冷却，于容量瓶中稀释至 50mL。

移取 5mL 试液两份，分别置于 50mL 容量瓶中（钼含量大于 1% 时，吸取 2mL 试

液，补加3mL铁溶液)，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加约15mL水、10mL硫盐混合酸、10mL硫氰酸钠溶液（10%）、10mL氯化亚锡溶液（10%），用水稀释至刻度，摇匀。

参比溶液：加约20mL水，不加硫氰酸钠溶液，其余同显色溶液操作。

放置5~15min后，用1~3cm比色皿，在波长500nm处测量吸光度。色泽可稳定2h以上。

（4）校准曲线的绘制　称取与试样组分相似、不同钼含量的标准样品，按分析步骤操作，测量吸光度，以吸光度对钼质量分数作图绘制校准曲线。

（5）附注

1）试样中钼含量小于0.1%时，可移取10mL或20mL试液显色，但需改为加10mL及14mL氯化亚锡溶液（20%）。

2）本方法显色过程中的各种试剂可混合后一次加入。例如，将硫酸-硫酸钛溶液、硫氰酸钠溶液、氯化亚锡溶液及水，按10:10:10:15的体积比混合，或将硫盐混合酸、硫氰酸钠溶液、氯化亚锡溶液及水，按10:10:10:15的体积比混合，加45mL即可。

3）用作显色剂的硫氰酸盐通常为硫氰酸钠或硫氰酸铵，避免使用钾盐，因为钾盐遇高氯酸会形成沉淀。

4）钒会使测定结果偏离。含1%钒（质量分数）相当于含钼0.007%(质量分数)，可予以校正。

5）如果试样中同时存在较高含量的钨和钒，如高速工具钢试样，由于在试液中形成了钨钒磷杂多酸络离子，被氯化亚锡还原后形成的灰蓝色消退得很慢（30℃时需30min以上)，参比溶液的色泽也加深（单独含钨或单独含钒时无此现象)，但两者不一定恰好抵消，容易导致钼的测定结果偏离。为了促使灰蓝色消退，可以将显色溶液及参比溶液在50~60℃的水浴中加热5~8min，冷却。在室温低时尤其需要这样的加热处理。

2. 抗坏血酸还原-硫氰酸盐光度法

（1）方法提要　试样经酸分解，在适当的酸度下$\left[\text{一般控制在} c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=2.0\text{mol/L}\right]$，用抗坏血酸作还原剂，钼（Ⅴ）与硫氰酸盐形成橙红色络合物，以此进行钼的光度测定。

用抗坏血酸作还原剂，显色液的稳定性较好，但是当温度高于30℃时，色泽呈现出不稳定倾向，可以加高氯酸作为稳定剂（加入量为0.15~0.5mL)，可使吸光度略有增加，可稳定4h。与氯化亚锡还原法不同的是，铁在本方法中视为催化剂，其有加速钼显色的作用，显色液的稳定性不受铁含量的影响。残余硫氰酸铁的棕红色不能褪尽，其色泽强度随着酸浓度的增加而增加，因此显色酸度不宜大于2mol/L。少量磷酸（约0.3mL）对测定没有影响，但其含量多时，会使残余硫氰酸铁的色泽增深。

铜离子也能促使钼的显色加快，即使不含铁，也能在5min内显色完全（18℃）。

但铜（Ⅱ）本身也显色，酸度高，色泽深，且色泽不稳定。显色溶液中铜含量为200μg时，能使吸光度明显偏高，通常在显色时加硫脲予以掩蔽。

本方法适用于钢铁中钼含量的测定，测定范围为0.10%~2.0%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硫磷混合酸：将150mL硫酸溶于500mL水中，冷却后加150mL磷酸，用水稀释至1000mL。

2）抗坏血酸溶液（5%）：当日配制。

3）铁溶液（10mg/mL）：称取5.0g硫酸亚铁（相当于1.0g铁），加2mL硫酸（1+2）、约20mL水，温热溶解，然后加2~3mL过氧化氢氧化，煮沸1~2min，使过氧化氢分解，冷却，用水稀释至100mL。

（3）分析步骤　称取0.5000g试样，置于150mL锥形瓶中，加15mL硝酸（1+4）或10mL王水，加热溶解，加5mL高氯酸（含钨钢改加20mL硫磷混合酸），蒸发至冒白烟，稍冷，加约20mL水。对于高氯酸冒烟的试样，根据铬含量加0.5~5mL亚硫酸钠溶液（10%），使铬还原，煮沸，冷却，于容量瓶中稀释至50mL（铸铁试液可干滤）。

移取5mL试液两份，分别置于50mL容量瓶中（钼含量大于1%时，移取2mL试液，补加3mL铁溶液），用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加10mL硫酸（1+3）、10mL硫氰酸钠溶液（10%）、10mL抗坏血酸溶液（5%）、5mL硫脲溶液（10%），用水稀释至刻度，摇匀（对于硫磷酸冒烟的试液，稀释前需补加0.2mL高氯酸）。

参比溶液：除不加硫氰酸钠溶液外，其余同显色溶液操作。

放置10~20min（室温为14℃时放置25~30min），用1~3cm比色皿，在波长500nm处，测量吸光度。色泽可稳定3h以上。

（4）校准曲线的绘制　称取6份0.5g不含钼或已知钼含量低的钢样，按上述方法溶解，分别加钼标准溶液（1mg/mL）0mL、1mL、2mL、…、5mL，蒸发至冒白烟，冷却，同分析步骤操作并绘制校准曲线。

（5）附注

1）含钒会使测定结果偏高，含1%钒相当于含0.007%钼，可予以校正。当钴含量高时，可在绘制校准曲线时加入与试样相同量的钴，以补偿法校正。

2）同时含有钨、钒且两者含量的试样，用硫磷酸冒烟后的试液显色不正常，尤其是参比溶液色泽深，此时采用氯化亚锡还原法测定较为适宜。

3. 硫氰酸盐-乙酸丁酯萃取光度法

（1）方法提要　试样经酸分解，在硫酸介质中，钼（Ⅴ）与硫氰酸盐形成的络合物可被乙酸丁酯萃取，以此用光度法测定钼。

试液中含有高氯酸及硫酸钛时，有助于硫氰酸的显色及氯化亚锡还原硫氰酸铁至无色。对于含钨试样，采用酒石酸的碱性溶液络合钨后再调整酸度，以将其掩蔽。

本方法适用于钢铁、铸铁中钼含量的测定，测定范围为0.003%~1.0%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硫酸-硫酸钛溶液：移取20mL三氯化钛溶液（15%），边搅拌边倾于500mL硫酸（1+1）中，滴加过氧化氢，使钛（Ⅲ）氧化，至紫红色消退溶液恰好呈黄色（过氧化氢不要多加），煮沸，使黄色消退，冷却，加50mL高氯酸，用水稀释至1000mL。

2）氯化亚锡溶液（35%）：称取35g氯化亚锡溶于10mL盐酸中，用水稀释至100mL，当天配制。

（3）分析步骤　称取0.1000～1.000g试样，置于150mL锥形瓶中，加5～15mL王水，加热溶解，加5～15mL高氯酸，蒸发至冒白烟，冷却，加约20mL水，溶解盐类。

1）试样中如果含铬，则加约1mL亚硫酸钠溶液（10%），使铬（Ⅵ）还原，然后煮沸，冷却。

2）试样中含钨或含铌时，加10mL酒石酸溶液（30%），以氢氧化钠试液（20%）中和至微碱性，溶解析出物，滴加高氯酸中和并过量5mL，冷却。

移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

移取20mL试液，置于125mL分液漏斗中，加10mL硫酸-硫酸钛液、10mL硫氰酸钠溶液（10%）、10mL氯化亚锡溶液（35%），充分摇匀，使硫氰酸铁红色褪尽，立即用移液管加20mL乙酸丁酯，振荡萃取0.5～1min，静置分层后弃去下层水相，于有机相中加4mL硫酸-硫酸钛溶液、2mL水、4mL氯化亚锡溶液（35%），振荡萃取1min，分层，弃去水相，用干滤纸过滤有机相，弃去初始滤液，再滤入比色皿中，以乙酸丁酯为参比，在波长470nm处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制

1）称取不含钼的标样或纯铁数份，置于150mL锥形瓶中，分别加入不同量的钼标准溶液（见表2-8），按分析步骤操作，并绘制校准曲线。

表2-8　钼含量、称样量及校准曲线的关系

w(Mo)(%)	0.001～0.010		0.010～0.050		0.050～0.10		0.10～0.50		0.50～1.00	
称样量/g	1.000		0.500		0.2500		0.1000		0.1000	
加高氯酸量/mL	15		10		10		5		5	
钼标准溶液/(μg/mL)	20		50		50		50		50	
校准曲线的绘制	*A*/mL	*B*（%）	*A*/mL	*B*（%）	*A*/mL	*B*（%）	*A*/mL	*B*（%）	*A*/mL	*B*（%）
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1.00	0.002	1.00	0.010	1.00	0.020	2.00	0.10	5.00	0.2
	2.00	0.004	2.00	0.020	2.00	0.040	4.00	0.20	10.00	0.50
	3.00	0.006	3.00	0.030	3.00	0.060	6.00	0.30	15.00	0.75
	4.00	0.008	4.00	0.040	4.00	0.080	8.00	0.40	20.00	1.00
	5.00	0.010	5.00	0.050	5.00	0.10	10.00	0.50	—	—
比色皿尺寸/cm	3		1		1		2		1	

注：*A*为标准溶液加入量，*B*为相当于试样中钼的质量分数。

2）称取相应的标样，按分析步骤操作，以吸光度对钼的质量分数绘制校准曲线。

（5）附注

1）钼含量、称样量及校准曲线的关系见表2-8。

2）钼与硫氰酸盐萃取液的吸收峰在470nm附近，为了扩大测量范围和进一步消除钨的干扰，可在波长500nm处测定。

3）当铜含量大于5mg时，加10mL硫脲溶液（10%），然后边摇边加氯化亚锡溶液，使硫氰酸铁红色褪去，立即加乙酸丁酯。

4）显色时，溶液温度会影响测定结果，应充分冷却。试样分析与绘制校准曲线时的温度差不得超过3℃，否则，应重新显色和绘制校准曲线。

十四、钨的测定

钨作为钢中的合金元素之一，可以提高钢的蠕变强度，改善钢的耐回火性，提高高温强度，以及形成特殊碳化物而提高其耐磨性。因此，钨通常用于高温合金、各种工具钢以及硬质合金中。

钢中钨的含量差别很大，一般为0.3%～20%（质量分数），主要以碳化物形式存在，如WC、W_2C、W_3C、$Fe_2C \cdot WC$、$Fe_3C \cdot 3WC$、$3W_2C \cdot 2FeC$等，部分钨形成固溶体及Fe_2W、W_2N等形式。

钨不与盐酸和硫酸作用，仅微溶于硝酸、氢氟酸和王水中。为了使钨溶解，可以使它形成络合物。例如，在浓磷酸中，磷酸与钨生成磷钨酸$H_3[P(W_3O_{10})_4]$，能促使钨溶解。钨还可溶解于硝酸-氢氟酸中，也能溶于过氧化氢中。

含钨钢通常溶解于盐酸（1+1）或硫酸（1+4）中，但试样中钨及其碳化物常以重质的黑色粉末状物沉淀，因此必须用氧化剂将其破坏，生成钨酸而溶解完全。但是，如果加硝酸的速度过快，又会使钨酸中夹杂有铁、铬、钒、钼、钛、锆、锡、磷、硅等，且钨酸微溶解于水及过量的盐酸和硝酸的混合酸中，在重量法或滴定法中，以钨酸形式析出时必须引起注意。

钨酸可溶于磷酸中，也能在碱溶液中与柠檬酸、酒石酸等络合而存在于溶液中。钨对化学分析的影响，主要是由于钨含量高时极易水解产生钨酸浑浊，但要将其完全分离是困难的，并且以钨酸的形式分离时还会有吸附。消除这种影响的方法有三种：

① 加磷酸、酒石酸或柠檬酸掩蔽。

② 在冒硫酸或高氯酸烟时钨酸脱水后过滤。

③ 用强碱使钨酸转变为可溶性钨酸钠。

测定钨的重量法有辛可宁重量法、8-羟基喹啉重量法等。这些方法操作过程繁杂、冗长，还常常带有夹杂。其滴定分析法主要是将钨以钨酸形式沉淀析出后用强碱溶解，再控制一定的酸度，用钡盐、钙盐或铅盐沉淀为相应的钨酸盐，用EDTA滴定过剩的金属离子，从而间接求得钨含量。然而，在钢铁分析中，应用最多的是光度分析法，如硫氰酸盐光度法、对苯二酚光度法、邻苯二酚紫光度法、硫氰酸盐-氯化四苯胂-三氯甲烷萃取光度法、硫氰酸盐-盐酸氯丙嗪-三氯甲烷萃取光度法。

1. 硫氰酸盐光度法

（1）方法提要　试样经酸分解，硫磷酸冒烟，使钨形成磷钨络合物，在盐酸介质中，用氯化亚锡及三氯化钛还原铁（Ⅲ）、钨（Ⅵ）、钼（Ⅵ），然后钨（Ⅴ）与硫氰酸盐生成黄绿色的钨酰硫氰酸络合物，以此进行光度法测定钨。

单独用氯化亚锡还原时，钼及钒有干扰。钼虽然能被还原成无色的硫氰酸钼（三价），但有一小部分是五价状态，形成橙红色，加少量三氯化钛可破坏微量残余硫氰酸钼的色泽。钒虽然也能被还原为四价，但仍然能生成浅黄色的化合物而干扰钨的测定。可以通过加入与试样中相近量的钒加以补偿，或以系数扣除法消除干扰。

本方法适用于钢铁及高温合金中钨含量的测定，测定范围为 0.05%～20%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硫磷混合酸：将 150mL 硫酸溶于 500mL 水中，加 300mL 磷酸，冷却，用水稀释至 1000mL。

2）氯化亚锡溶液（0.5%）：将 2.5g 氯化亚锡溶于 250mL 盐酸，用水稀释至 500mL。

3）三氯化钛溶液（1%钛）：移取 2mL 市售三氯化钛溶液（15%），用盐酸（1+3）稀释至 10mL，加少量纯锌还原处理。或将 1g 金属钛溶于 25mL 盐酸中，冷却，用水稀释至 100mL。稀释后的溶液应当天使用。

4）硫氰酸钠溶液（25%）：储于棕色瓶中。

（3）分析步骤　称取 0.1000～0.5000g 试祥（钨含量小于 3%时，称取 0.5g），置于 200mL 锥形瓶中，加 20mL 硫磷混合酸，加热溶解（或在王水中溶解后加硫磷酸），滴加 2～3mL 硝酸氧化，然后蒸发至冒白烟，冷却，加约 30mL 水溶解盐类（必要时可过滤），冷却，于容量瓶中稀释至 50mL。

移取 5mL 试液两份，分别置于 500mL 容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加入 40mL 氯化亚锡溶液（0.5%）、3mL 硫氰酸钠溶液（25%），用吸管加入 1mL 三氯化钛溶液（1%），用氯化亚锡溶液（0.5%）稀释至刻度。注意：每次加入试剂时都必须摇匀。

参比溶液：用氯化亚锡溶液（0.5%）稀释至刻度。

放置 5～10min，用 1～3cm 比色皿，在波长 420nm 处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取相应牌号的标准试样，按分析步骤操作，以吸光度对钨的质量分数绘制校准曲线。

（5）附注

1）溶解酸中的磷酸量及冒烟处理对硫氰酸盐光度法测定钨非常重要。50mL 试样中应含有 6mL H_3PO_4 磷酸含量少，钨含量高时（即当称样量为 0.5g，试样中钨含量为 1.6%；或当称样量为 0.1g，试样中钨含量为 8%时），会偏离直线（即偏向浓度轴，吸光度值偏低）。增加磷酸并冒烟，可克服这一限度，可测至 20%（称样量为 0.1g）。如果只增加磷酸含量，但进行不冒烟处理，则不能克服这一现象。

2）显色时盐酸浓度影响很大，约控制在 c（HCl）=5mol/L 的条件下显色。酸度低时，显色速度慢，灵敏度也略低。钼的干扰在酸度低时严重，因此不宜采用。

3）钼含量大于3.5%时，形成的硫氰酸钼红色不能完全褪尽，可以增加三氯化钛溶液（1%）用量至1.5mL。

4）一般选择在波长420nm处测量吸光度，钨含量高的试样也可以选择在波长450nm处测量。钼含量高的试样选择在波长435nm处测量，可以抵消钼的影响。

5）试样中含钒时，将形成与钨相似的色泽，使钨的测定结果偏离。在波长420nm处测量，1%钒相当于0.2%钨；在波长450nm处测量，1%钒相当于0.15%钨。因此，在用含钒标准试样绘制校准曲线时，钨的质量分数中应加上这一校正值。对含钒试祥进行分析时，应从校准曲线上查得的质量分数中减去钒校正值。但是，对于高钒低钨试样，采用校正值法误差较大，可采用铜铁试剂-三氯甲烷萃取分离钒后测定。

6）铜的质量分数大于2%时，将生成白色硫氰酸亚铜沉淀，必须在离心分离后取其澄清液进行测量。铌（Ⅴ）也可生成浅黄色的 $H[NbO(SCN)_4]$ 而干扰测定，可用草酸或磷酸络合将其掩蔽。

7）参比溶液如果按显色溶液操作加三氯化钛溶液（1%），则钨（Ⅵ）将逐渐被还原而呈现“钨蓝”色泽，因此不应加三氯化钛溶液（1%），但是这样会导致校准曲线不从“零”点开始（由于三氯化钛呈紫色）。在测定钨含量小于0.5%（质量分数）的试样时，应做试剂空白，即取2mL硫磷混合酸，置于50mL容量瓶中，按分析步骤操作，与氯化亚锡溶液比较测量吸光度，并自试样及校准曲线测量的吸光度中将其减去。

2. 硫氰酸盐-盐酸氯丙嗪-三氯甲烷萃取光度法

（1）方法提要　试样经酸分解，在磷酸介质中用高氯酸冒烟。在 c（HC1）=4～6mol/L的介质中，用氯化亚锡、三氯化钛还原铁（Ⅲ）、钨（Ⅵ）、钼（Ⅵ），然后钨（Ⅴ）与硫氰酸盐生成的络阴离子，再与盐酸氯丙嗪（CPH）阳离子生成多元缔合物，被三氯甲烷萃取，从而提高测定的选择性和稳定性，以此进行钨的光度法测定。

用三氯化钛还原钼，可消除钼的干扰。铌用氢氟酸掩蔽，并利用控制硫氰酸盐用量的办法消除钛的干扰。当大量铬存在时，可在高氯酸冒烟时滴加盐酸挥发而消除其干扰。

本方法适用于各类钢铁中微量钨（质量分数大于0.001%）的准确测定。

（2）主要试剂

1）盐酸氯丙嗪（CPH）-三氯甲烷溶液［c（CPH）=0.010mol/L］：称取1.776g CPH溶于500mL三氯甲烷中，储于棕色瓶中避光保存。

2）氯化亚锡溶液（50%）：称取50g氯化亚锡溶于60mL盐酸中，加40mL水，用时现配。

3）三氯化钛溶液（3%）：移取20mL市售三氯化钛溶液（15%），置于100mL容量瓶中，加30mL盐酸，用水稀释至刻度，加入纯锌粒充分还原后使用。

（3）分析步骤

1）不含钼、铌试样的分析步骤

① 钨含量为0.0025%～0.100%（质量分数）试样的分析步骤：称取试样（钨质量分数为0.0025%～0.02%时，称取1.000g；钨质量分数小于0.04%时，称取0.500g；钨质量分数为0.4%～0.10%时，称取0.2g）置于150mL锥形瓶中（随同做试剂空白），加20mL稀王水，加热溶解，加入5mL磷酸、5mL高氯酸，加热至高氯酸冒烟到瓶口，取下稍冷，加30mL水及40mL盐酸，盐类溶解后冷却，于100mL容量瓶中用水稀释至刻度。

移取25mL试液置于125mL分液漏斗中，加5mL氯化亚锡溶液（50%），混匀，加3mL硫氰酸铵溶液（50%），放置15min（室温低于15℃时，放置20min），加10.0mL CPH-三氯甲烷溶液（0.010mol/L），振荡萃取1min，静置分层后，将有机相经滤纸或脱脂棉过滤至2cm比色皿中，在波长406nm处，以水为参比，测量吸光度，从中减去试剂空白的吸光度。在校准曲线上求得钨含量。

② 钨含量为0.001%～0.005%（质量分数）时，称取1.000g试样，按①中的方法溶解，稀释至100mL。从中移取50mL试液，加10mL氯化亚锡溶液（50%）及6mL硫氰酸铵溶液（50%），其余操作同上。

2）含钼、铌试样的分析步骤

① 含钼试样的分析步骤：在加入氯化亚锡溶液后，加2mL三氯化钛溶液（3%），混匀，静置15min，然后加硫氰酸铵溶液，其余操作同上。

② 含铌试样的分析步骤：在移取的试液中，先滴加5滴氢氟酸，混匀后加氯化亚锡溶液和硫氰酸铵溶液，其余操作同上。

（4）校准曲线的绘制　称取与试样组分相似但含不同钨量的标准试样，按分析步骤操作，以吸光度对钨质量分数绘制校准曲线。

（5）附注

1）盐酸氯丙嗪，又名氯普马嗪、可乐静或冬眠灵。其摩尔质量为355.32g/mol，为白色粉末，易溶于水或三氯甲烷，见日光渐变红，通常保存在棕色瓶中。

2）显色酸度控制在c（HCl）=4～6mol/L为宜，大于6mol/L时，则有盐类析出。氯化亚锡溶液加入量应控制在2～5mL，过多则灵敏度降低，故一般在5mol/L的盐酸介质中加5mL氯化亚锡溶液（50%）。

3）铁的允许含量较大，当25mL被萃取液中含有50～250mg铁时，加入氯化亚锡溶液2～5mL，校准曲线重合。当50mL被萃取液中铁含量为500mg时，加10mL氯化亚锡溶液（50%）及6mL硫氰酸铵溶液（50%）后，吸光度稍有下降，但并不影响在此条件下对分析试样的测定。

4）铌有严重干扰，在分取液中滴加5滴氢氟酸即可掩蔽2.5mg铌。当试样中铌含量低时，可不加氢氟酸，否则读数不稳定，且容易使比色皿壁呈雾状，影响读数。

5）当试液中无钛时，硫氰酸盐的加入量在3mL以上时对测定无影响。但是当试液中存在钛时，吸光度偏高（因为钛的硫氰酸盐也能被CPH-三氯甲烷溶液萃取），且钛的干扰与硫氰酸铵的浓度有关：当被萃取水相中加入5mL硫氰酸铵溶液（50%）时，

即 c（NH_4SCN）≈0.66mol/L 时干扰最大；当硫氰酸铁溶液（50%）的加入量为 3mL 时，即 c（NH_4SCN）≈0.42mol/L 时，即使有 30mg 钛也无妨。当试样中存在钼时，加入 2mL 三氯化钛溶液（3%）可掩蔽 2.5mg 钼。但这也与氯化亚锡加入量有关，采用 5mL 氯化亚锡溶液（50%），既可消除钼的干扰，又不降低钨络合物的吸光度。

在本方法所述的条件下，分取液中含有 500mg 铁（Ⅲ）、25mg 铬（Ⅵ）、37.5mg 镍（Ⅱ）、6mg 锰（Ⅱ）、5mg 铝（Ⅲ）、3.75mg 钒（Ⅴ）或钴（Ⅱ）、2.5mg 铜（Ⅱ）、0.75mg 锆、0.25mg 铈、2.5mg 钼、30mg 钛、2.5mg 铌时不干扰测定。当铬含量大于 25mg 时，应当在高氯酸冒烟时滴加盐酸挥发将其除去。

6）三氯甲烷中钨含量在 0～6μg/mL 范围内符合比尔定律。

十五、钴的测定

钴是稀有的贵重金属之一，多用于冶炼特殊钢和合金钢。钴在钢中可以提高和改善钢的高温性能，提高钢的热硬性、抗氧化性和耐蚀性，为超硬高速工具钢及高温合金的重要合金元素。

钴在钢和合金中的含量范围较大，在特殊的钴基高温合金中可达 50%（质量分数）左右。而在原子能工业用钢和某些专用钢中，则要求钴含量极低，一般控制在小于 0.01%（质量分数）。

钴在钢中不是形成碳化物，而是石墨化的促进元素，在钢中主要形成固溶体。

钴在稀盐酸和硫酸中反应很缓慢，但容易溶解于稀硝酸和王水中，在热的盐酸中反应迅速。钴在水中会形成粉红色的水合钴离子，因此在光度分析中要注意消除其色泽的影响。

测定钴的重量法有：氧化锌沉淀分离-1-亚硝基-2-萘酚重量法、电解重量法及高钴亚硝酸钾重量法等。滴定法主要有：EDTA 滴定法及离子交换电位滴定法。然而，在钢铁分析中，应用最为普遍的当推光度分析法，如亚硝基 R 盐光度法、2-亚硝基-5-二甲氨基苯酚（亚硝基-DMAP）光度法、3，5-二氯-PADAT 光度法等。

1. 亚硝基 R 盐光度法

（1）方法提要　试样经酸分解后，在微酸性介质中（pH 值为 5 左右），钴（Ⅱ）与亚硝基 R 盐（1-亚硝基-2-萘酚-3，6-二磺酸钠）形成 1∶3 的水溶性橙红色络合物。此络合物一旦形成，就能在较强的酸性溶液中保持稳定。很多其他金属离子，如铜、铁、铬、镍等，与亚硝基 R 盐所形成的络合物以及过量试剂本身能很快地被分解，从而消除其干扰。

钴与亚硝基 R 盐络合物的吸收峰在 415nm 处。为了避免试剂本身及铁（Ⅲ）的吸收，一般采用在 500～570nm 波长处测定吸光度。

本方法适用于钢铁、精密合金及高温合金中钴含量的测定，测定范围为 0.1%～20%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硫磷混合酸：将 150mL 硫酸溶于 600mL 水中，加 150mL 磷酸，冷却，用水稀释至 1000mL。

2）乙酸钠溶液（50%）：称取 250g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 溶于水中，稀释至 500mL。

3）亚硝基 R 盐（0.3%）：储于棕色瓶中避光保存。

（3）分析步骤　称取 0.5000g 试样（钴质量分数大于 2% 时，称取 0.1000g），置于 150mL 锥形瓶中，加 20mL 硫磷混合酸，加热溶解（或用王水溶解后加硫磷酸），加约 2mL 硝酸氧化，然后蒸发至冒白烟，稍冷，加约 30mL 水溶解盐类，冷却，于容量瓶中稀释至 50mL。

1）室温显色：移取 5mL 溶液两份，分别置于 100mL 容量瓶中（钴质量分数超过 10% 时，置于 200mL 容量瓶中），用于制备显色溶液和空白溶液。

显色溶液：加入 30mL 亚硝基 R 盐（0.3%）、20mL 乙酸钠溶液（50%），放置 5min，加入 10mL 浓硝酸，再放置 5min，用水稀释至刻度。

空白溶液：加入 10mL 浓硝酸、30mL 亚硝基 R 盐（0.3%），放置 5min，加 20mL 乙酸钠溶液（50%），再放置 5min，用水稀释至刻度。

用 0.5～3cm 比色皿，在波长 530nm 处，以空白溶液或水为参比，测量吸光度。

2）加热显色：移取 5mL 试液两份，分别置于 150mL 锥形瓶中，用于制备显色溶液和空白溶液。

显色溶液：加入 30mL 亚硝基 R 盐溶液（0.3%）、20mL 乙酸钠溶液（50%），加热煮沸 1～2min，小心地加入 10mL 浓硝酸，继续煮沸 1.5min，用流水冷却，于容量瓶中稀释至 100mL（钴质量分数超过 10% 时稀释至 200mL）。

空白溶液：加入 10mL 浓硝酸、30mL 亚硝基 R 盐（0.3%），煮沸 1min，加 20mL 乙酸钠溶液（50%），继续煮沸 1.5min，用流水冷却，于容量瓶中稀释至 100mL。

用 0.5～3cm 比色皿，在波长 530nm 处，以空白溶液或水为参比，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取 23 份 0.5g（或 0.1g）已知钴含量低的标准钢样，分别加入钴标准溶液（1mg/mL）0mL、0.1mL、0.5mL、1mL、2mL、…、20mL，按分析步骤溶解、稀释、显色、测量吸光度并绘制校准曲线。

（5）附注

1）钴与亚硝基 R 盐的反应与试剂过剩量、共存盐类有关。pH 值在 2.5 以下时，反应不能进行完全，而 pH 值在 5 左右时，煮沸溶液或在室温放置，均能使反应进行完全。但是，加热或室温显色的溶液，其吸收曲线是不一样的。加热显色的溶液，不论含钴与否，在波长 510～530nm 处，测定的吸光度值，明显大于室温显色的溶液，而在波长 570nm 处测定的加热显色的溶液吸光度反而稍低于室温显色的溶液。

2）铁（Ⅲ）与钴、亚硝基 R 盐形成稳定的混合的络合物。这种络合物的吸光度低于钴-亚硝基 R 盐络合物。其偏低程度在 510nm 处或在加热条件下显色时比较明显，影响比较大。加热显色且在 560nm 处测定吸光度，室温显色且在 550nm 测定吸光度时，铁已不显示出干扰。如果用水作参比，室温显色时在 530nm 处测定吸光度，铁也不显示出干扰。原因是铁本身的显色与其降低钴显色的灵敏度恰好相抵。虽然加硝酸可以分解铁与试剂的络合物，但是仍不能完全消除影响。不含钴时，显色液与空白液仍有吸收。因此，绘制校准曲线时需加入相当量的铁，以抵消其本身的显色，并降低钴显

色灵敏度的影响。

铁（Ⅲ）、钴共存并在加热显色的条件下，如果加入 2 ~ 10mg 镍，铁影响钴显色而使吸光度偏低的现象也可以消除，获得与纯钴溶液显色相同的吸光度。不过，这种效应在室温显色的条件下却不明显。但是钴含量高时，由于镍的加入，在 510nm 波长处测定的吸光度反而比纯钴的吸光度略高。

3）铬（Ⅲ）使钴含量低时的测定结果稍有偏高。将铬以氯化铬酰挥发除去，对于不锈钢中钴含量低时的测定，其测定结果仍有偏高，应用氧化锌将干扰元素沉淀分离后显色。钴含量高时测定不受铬（Ⅲ）影响。

氧化锌沉淀的分离方法为：称取 0.500g 试样置于 150mL 锥形瓶中，加王水溶解后，加 5mL 高氯酸蒸发至冒烟，滴加盐酸挥发铬，取下稍冷，加约 20mL 水，加热溶解盐类，加约 0.5mL 亚硫酸钠溶液（10%）还原铬，用氨水（1 + 1）中和至刚有棕色沉淀时，在不断搅拌下，加入氧化锌悬浮液（称取 50g 氧化锌，加约 300mL 水，调成糨糊状），至沉淀凝集并过量，使瓶底有少量白色氧化锌时，用水稀释至 50mL，摇匀，干滤。

移取 10mL 滤液两份，置于 100mL 容量瓶中，按上述方法显色，测量吸光度。

4）按表 2-9 选用比色皿。

表 2-9　比色皿的选用

钴含量（质量分数）		比色皿/cm
称样量为 0.5g	称样量为 0.1g	
1% ~ 2%	5% ~ 10%	0.5
0.2% ~ 1%	1% ~ 5%	1
0.1% ~ 0.4%	0.5% ~ 2%	3

5）先加入硝酸，可以抑制质量小于 0.5mg 的钴（相当于分取试液 0.05g 时的 1%，0.01g 时的 5%）的显色。超过此量时，仍有微量钴显色。因此，钴含量低于 0.5mg 时，宜用空白为参比；钴含量高时，宜用小比色皿，以水为参比。试剂本身的黄色吸光度比较低。

6）加热时间应控制在 1 ~ 2min。不做炉前分析时，宜采用室温显色。但加入硝酸后的煮沸时间也应控制在 1 ~ 2min。如果煮沸 2.5min 以上，或少于 1min，均会使吸光度偏低。

2. 2-亚硝基-5-二甲氨基苯酚光度法

（1）方法提要　试样经酸溶解，在 pH 值为 4 ~ 8 时，钴与 2-亚硝基-二甲氨基苯酚（亚硝基-DMAP）反应，形成 1∶3 棕红色络合物，在水相（直接法）或用二氯乙烷萃取后测定吸光度。

由于试剂本身在络合物的最大吸收波长处有较大吸收，因此在直接法中，选择灵敏度稍低的 530nm 波长处测量吸光度。萃取法中，过量的试剂及其他金属的络合物用盐酸（1 + 2）洗涤除去。所以，在灵敏度高的波长 456nm 处测定吸光度比在 530nm 处

测定的吸光度要高3倍。

显色的适宜pH值范围根据溶液中的铁含量而定。铁含量高时，适用的pH值相对较低；不含铁或含铁少时，适用的pH值相对较高。例如，0.1g钢样显色时，适宜的pH值为3.7～4.6；钢样显色时，适宜的pH值为5.0～5.7。

在过量显色剂存在的情况下，钴能定量反应生成络合物。铁、铜、镍等金属离子部分与显色剂反应，消耗试剂，并能被二氯乙烷萃取。通过加柠檬酸缓冲液，并在钴显色后提高酸度，使钴以外的络合物分解，以消除共存离子的影响。

本方法适用于钢铁中钴含量为$5\times10^{-4}\%$～0.01%（质量分数）的萃取法测定及钴含量小于或等于0.5%（质量分数）的直接法测定。

（2）主要试剂

1）亚硝基-DMAP溶液（0.1%）：称取0.1g亚硝基-DMAP溶于100mL盐酸（0.01mol/L）中。

2）缓冲溶液A：柠檬酸钠溶液（40%）。

3）缓冲溶液B：每100mL溶液中含40g柠檬酸钠、4g氢氧化钠，储于塑料瓶中。

（3）分析步骤

1）直接法（钴质量分数为0～0.50%时）：称取0.1000～0.5000g试样，置于150mL锥形瓶中，加15mL硝酸（1+4）或6～8mL王水，加热溶解，加5mL高氯酸，蒸发至冒白烟约1min，使铬氧化为高价（铬质量分数大于2%时，加6mL高氯酸，加热冒烟至铬氧化为高价，加2～3mL盐酸，使铬形成氯化铬酰挥发驱除，冒烟使铬氧化后重复去铬一次，再冒烟），冷却，加约20mL水溶解盐类，加1～4滴过氧化氢（30%）还原铬（Ⅵ），煮沸分解过量的过氧化氢，冷却，于容量瓶中用水稀释至50mL（铸铁或含钨试样，可在稀释后干滤）。

移取2～10mL（见表2-10）试液两份，分别置于25mL容量瓶中，用于制备显色溶液和空白溶液。

显色溶液：加3mL缓冲溶液A（此时pH值约为4.8）或4mL缓冲溶液B（此时pH值约为4.3）（见表2-10），放置10min，用吸管加2mL亚硝基-DMAP溶液（0.1%），再放置10min，加5mL硫酸（1+1），用水稀释至刻度。

空白溶液：加5mL硫酸（1+1）、3mL缓冲溶液A或4mL缓冲溶液B，放置10min，用吸管加2mL亚硝基-DMAP溶液（0.1%），用水稀释至刻度。

用2cm或3cm比色皿，在波长530nm处，以空白溶液为参比，测量吸光度。

2）萃取法（钴质量分数为$5\times10^{-4}\%$～0.01%时）：按照直接法条件操作，于60mL的分液漏斗中显色，加2mL亚硝基-DMAP溶液（0.1%），放置10min，用水稀释至约25mL，用移液管加20mL二氯乙烷，振荡萃取1min，静置分层，将下层有机相放入另一分液漏斗中，加5mL盐酸（1+2），萃取30s，以除去过剩试剂及铁等络合物，静置分层，以脱脂棉将有机相过滤于干燥的3cm比色皿中，在波长456nm处，以二氯乙烷或水为参比，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制

1）直接法校准曲线的绘制：用微量滴定管移取钴标准溶液（5μg/mL）0mL、0.5mL、1mL、2mL、3mL、4mL，分别置于25mL容量瓶中，加10mL高氯酸（3+97）、3mL缓冲溶液A（此时pH值约为4.8），放置10min，用吸管加2mL亚硝基-DMAP溶液（0.1%），再放置10min，加5mL硫酸（1+1），用水稀释至刻度。

以不加钴标准溶液试液的为参比，在波长530nm处测量吸光度并绘制校准曲线。

2）萃取法校准曲线的绘制：按照直接法校准曲线条件操作，加入2mL亚硝基-DMAP溶液（0.1%），放置10min，用水稀释至25mL，用移液管加20mL二氯乙烷，萃取1min，以下同“萃取法”操作，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）用直接法测定钴时，钴含量、称样量及缓冲溶液用量之间的关系见表2-10。

表2-10　钴含量、称样量及缓冲溶液用量之间的关系

w（Co）(%)		<0.02	<0.04	<0.1	<0.2	<0.5
称样量×分液比		0.5g×10/50	0.5g×5/50	0.5g×2/50	0.25g×2/50	0.1g×2/50
缓冲溶液用量/mL	A	—	3	3	3	3
	B	4	—	—	—	—

2）以先加硫酸的显色液作为空白参比，大部分元素，除铁、铜、镍外均不干扰。铁、铜、镍离子允许存在的量与试剂加入量有关，试剂加入量越多，允许存在的量越大。铁（Ⅲ）、铜、镍浓度分别为0.15mol/L、0.0005mol/L、0.05mol/L时均无干扰。铁（0.1mol/L）＋铜（0.00005mol/L）＋镍（0.005mol/L）共存时也无干扰。

铁（Ⅱ）使钴的显色受阻，因此操作过程中不能用亚硫酸钠还原铬（Ⅵ），避免铁（Ⅲ）也被还原。也不宜用亚硝酸钠，因为煮沸时间若不够，微量氧化氮的残留也会导致显色液不稳定。

多量铬（Ⅲ）的存在会使测定结果偏高。

3）绘制校准曲线时，如果采用本身的溶液制备空白参比，则无需加打底铁，虽然铁的参比溶液及显色溶液的吸光度均有所增高，但绝对值是相同的。

4）二氯乙烷与水之间有微小的吸光度差，以水为参比，用3cm比色皿，二氯乙烷的吸光度约为0.01。

十六、铝的测定

铝在炼钢中主要用于脱氧和细化晶粒。我国在炼钢脱氧时，常加入质量分数为0.01%~0.1%的金属铝。在不同的条件下，铝对钢的影响不一样。在渗氮钢中，铝能促使形成坚硬耐蚀的渗氮层。铝作为合金元素加入钢中，可提高钢的高温抗氧化性能以及耐氧化性介质、硫化氢气体的腐蚀性能。在耐热合金中，铝能提高钢的热强性。而在铝镍钴永磁合金中，铝可显著影响其结晶和磁能积。

铝在钢中主要以金属固溶体的形式存在，也有少部分铝以氧化铝（Al_2O_3）、氮化铝（AlN）及硅酸铝形式存在。

铝不与浓硝酸和浓硫酸发生作用。在稀硝酸中，反应非常缓慢。铝容易溶于盐酸。

氧化铝、硅酸铝一般不溶于酸，称为“酸不溶铝”，以“Ali”表示。而氮化铝易溶于酸。所谓“酸溶铝”，是针对金属铝和氮化铝而言，以“Als”表示。但是，由于一些因素的制约，并非氧化铝就绝对不溶于酸而氮化铝就能完全被酸所分解。因此，在近年的国内外分析标准中，不再区分酸溶铝及酸不溶铝，只进行总铝分析。由于一般情况下酸不溶铝很少，有时只做酸溶解铝分析。当指明要做总铝分析时，只需将残渣过滤，用硫酸氢钠熔融，浸出后并入主溶液中即可。

此外，铝具有两性，在盐酸介质中存在的 $AlCl_3$ 具有在过热状态下容易蒸发损失的性质，在分析中应予以注意。

铝的测定方法很多，但应用于钢铁分析中行之有效且广泛采用的主要方法有分离-EDTA 滴定法及分离-铬天青 S 光度法。作为分离方法，主要有 8-羟基喹啉分离法、氢氧化钠分离法、冰晶石分离法、铜试剂分离法及铜铁试剂分离法。由于铝与 EDTA 络合速度很慢，且易于封闭指示剂，因此常采用氟化钠释放滴定法，以提高方法的选择性。表面活性剂的应用和多元络合物的形成，可使铬天青 S 光度法测铝的灵敏度进一步提高。

1. 铜试剂分离-EDTA 滴定法

（1）方法提要　试样经酸分解，不溶残渣经熔融处理、浸取后并入主溶液中。在大量乙酸对铝络合的条件下，在 pH 值为 3.5 左右时，用铜试剂（二乙基二硫代氨基甲酸钠，简称 DDTC）沉淀分离铁、镍、铜、钼、钨、铌、锡等元素；锰、钛、钒等元素依据溶液温度及过滤前的放置时间不同有不同量的残留；铝（以及稀土、镁）不被沉淀而能定量保留在滤液中。在滤液中，加过量的 EDTA，煮沸，使铝与 EDTA 定量络合。在 pH 值为 5.5 ~6 时，用二甲酚橙作指示剂，以锌标准溶液滴定过量的 EDTA，然后加入氟化钠煮沸，置换出铝-EDTA 中的 EDTA，再用锌标准溶液滴定，以此计算出铝的质量分数。

钛与稀土的干扰可用苦杏仁酸掩蔽。铬含量大于 2%（质量分数）时，可借氯化铬酰除铬。锰含量超过 2%（质量分数）时，沉淀分离后残余中的锰将干扰终点，使结果不稳定，因此本方法不适用。

本方法适用于钢铁及铸铁中铝含量的测定，测定范围大于 0.3%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）铜试剂溶液（20%）：储于塑料瓶中。

2）EDTA 溶液［c（EDTA）=0.020mol/L］：称取 7.45g EDTA 溶解于水中，用水稀释至 1000mL。

3）锌标准溶液［c（Zn）=0.02000mol/L］：称取 1.3706g 纯锌或 1.6276g 基准氧化锌，加水约 10mL、盐酸 20mL，溶解后，加水约 200mL，用氨水调节溶液酸度至刚果红试纸由蓝色变紫色，冷却，于容量瓶中稀释至 1000mL。

（3）分析步骤　称取 0.2000g 试样，置于 200mL 锥形瓶中，加 5mL 王水，微热溶解，加 3 ~3.5mL 高氯酸，加热至冒白烟，将铬氧化为高价，当铬含量大于 1%（质量分数）时，每次加 2 次或 3mL 盐酸，去铬 2 次或 3 次，然后加热冒烟使铬氧化，冷却，

加水50~60mL溶解盐类，加少量纸浆，用慢速滤纸过滤，用热水洗净滤纸，除去高氯酸，保留滤液（主液）。

将滤纸移入铂坩埚中，低温灰化，在600℃烧至无炭，冷却，加几滴硫酸（1+1）及1~2mL氢氟酸，蒸发至近干并提高温度赶尽硫酸，冷却，加2~3g硫酸氢钠，熔融至透明，冷却，用水浸出，并入主液中。

在溶液中加20mL乙酸（1+1），用氨水（1+4）调节至溶液呈红棕色（用精密pH试纸检查，此时pH值约为1.5），然后边搅拌边加入20mL铜试剂溶液（20%），放置约1min后，用慢速滤纸过滤于400mL烧杯中（若最初滤液浑浊，可返回漏斗中再过滤），将沉淀用水洗涤后弃去，于滤液中加入过量的EDTA溶液［10mL EDTA溶液（0.020mol/L）相当于2.70%铝，再过量5mL］，加热煮沸3~4min（有时呈现浅紫色，为形成铬-EDTA络合物的颜色，不影响滴定），加2滴或3滴对硝基酚指示剂（0.2%），用氨水（1+1）调节至溶液呈微黄色，继续煮沸约1min，冷却（此时若溶液黄色消退，可滴加氨水至呈微黄色），加2滴或3滴二甲酚橙指示剂（0.2%），溶液此时若呈黄色，再滴加氨水（1+1）调节至约呈棕黄色，然后用锌标准溶液滴定至紫红色（不计读数）。于试液中加1~2g氟化钠，煮沸1~2min，冷却。此时溶液若呈浅紫红色，可滴加盐酸（1+3）至颜色恰好褪去。用锌标准溶液再次滴定至出现紫红色为终点。

（4）结果计算　铝质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{cV\times\frac{26.98}{1000}}{m}\times100\%$$

式中　c——锌标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定至终点时所消耗锌标准溶液的体积（mL）；

26.98——铝的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）铬无需完全除尽。铬的质量分数小于1%时，铜试剂分离后残留的铬量不影响铝的测定。高氯酸冒烟去铬后，应使残余体积为1.5~2mL。

2）试样中有铁、钴（质量分数大于2%）共存（如铁镍钴永磁钢）时，在加铜试剂之前，先加1滴过氧化氢（30%）。这是因为在铁、钴共存条件下加入铜试剂，钴（Ⅱ）可被铁（Ⅲ）氧化成钴（Ⅲ），而铁（Ⅲ）被还原成铁（Ⅱ），会使铜试剂分离后的滤液能检出铁（Ⅱ），使铁分离不完全，而且滤液浑浊，妨碍铝的测定。

3）加入铜试剂前溶液的酸度应保持在pH=1.5左右，加入铜试剂后溶液的酸度应为pH=3~3.5。

4）滴定时应将溶液的pH值控制在靠近二甲酚橙指示剂的碱性变色酸度（pH=6.0~6.3），即二甲酚橙指示剂呈橙黄色（不是淡黄色）。这样残留在溶液中的少量锰将不影响终点的观察，也不影响测定的结果。

5）钛质量分数大于0.2%的试样，经铜试剂分离后，滤液中残留有少量钛，会干扰铝的测定，使测定结果偏高。此时可以用苦杏仁酸掩蔽，即在第一次用锌标准溶液滴定至紫红色后（只加1滴二甲酚橙指示剂），加0.5～1g苦杏仁酸，煮沸1min，置换出钛-EDTA中的EDTA，冷却，补加数滴二甲酚橙指示剂，用锌标准溶液滴定至紫红色，然后加1～2g氟化钠，煮沸，冷却，再用锌标准溶液滴定至紫红色为终点。

6）高锰钢中的铝（质量分数大于0.3%）可按下述方法测定：称取0.2000g试样，置于400mL烧杯中，加25mL硫酸（5+95），加热溶解，加3滴或4滴过氧化氢（30%）氧化碳化物，用水稀释至约150mL，加15～20mL盐酸羟胺溶液（10%），煮沸0.5～1min，使铁还原，加10mL乙酸铵溶液（20%），滴加氨水（1+1）至刚果红试纸呈紫红色（pH值为3.0～3.5），加20mL苯甲酸铵溶液（10%）（此时刚果红试纸应呈红色），于90℃左右保温5～10min（苯甲酸铝为白色沉淀，因少量铁共沉淀而微带黄色，保温时间过长时共沉淀的铁量增加），趁热用快速滤纸过滤，用热洗液（每100mL溶液中含1g苯甲酸铵、2mL冰乙酸）洗涤（滤液冷却后有时析出苯甲酸结晶，无妨碍），弃去滤液，将沉淀用水冲洗至原烧杯中，用热盐酸（1+1）洗涤滤纸，再用水洗涤，稀释溶液至约150mL，加热使沉淀溶解，加过量的EDTA溶液（0.020mol/L），加热至沸，加数滴对硝基酚指示剂（0.2%），滴加氨水（1+1）调节至溶液呈黄色，再用盐酸（1+1）调节至无色，并过量1滴，煮沸1～2min，加5mL六次甲基四胺溶液（10%），继续煮沸1min，冷却，加数滴二甲酚橙指示剂（0.2%）（溶液若呈红橙色，可加1滴或2滴盐酸使其呈黄色），用锌标准溶液滴定至紫红色（不计毫升数），于试液中加1～2g氟化钠，煮沸，冷却，再次用锌标准溶液滴定至紫红色终点。按上式计算铝的质量分数。

如果苯甲酸铝沉淀中带出的铁较多，或者试样中锡含量高，可以在盐酸溶解沉淀后（铁多时溶液呈黄色），加10mL乙酸，用氨水（1+4）调节至溶液呈红棕色（pH值为2左右），加5mL铜试剂溶液（20%），以下按分析步骤分离、滴定。

2. 铜试剂分离-铬天青S光度法

（1）方法提要　试样经酸分解，残渣经处理后，在乙酸的络合作用保护下，在pH=3.5～4.5时，用铜试剂（二乙基二硫代氨基甲酸钠，简称DDTC）沉淀分离铁等。在pH=5～6的缓冲溶液中，铝与铬天青S（CAS）形成1∶1、1∶2及1∶3的紫红色络合物，可以在波长545nm处测量吸光度。若在显色体系中加入表面活性剂（如乳化剂OP或TritonX-100），用胶束增溶光度法测定铝，可提高测定的灵敏度且最大吸收峰移至620～640nm波长处，降低试剂本身的吸光度，以此进行铝的光度法测定。

本方法适用于钢铁及工业纯铁中铝含量的测定，测定范围大于0.005%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）缓冲溶液A：称取120g CH_3COONa或200g $CH_9COONa \cdot 3H_2O$溶于500mL水中，加入含0.3g硫酸铁或氯化铁的溶液，煮沸，使氢氧化铁沉淀，以净化试剂，过滤，加入30mL冰乙酸，用水稀释至1000mL，储于塑料瓶中。

2）缓冲溶液B：称取160g CH_3COONa或270g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$溶于500mL水

中，加入含0.3g硫酸铁或氯化铁的溶液，煮沸，使氢氧化铁沉淀，以净化试剂，过滤，用水稀释至1000mL，加入5g氢氧化钠，储于塑料瓶中。

3）聚乙二醇辛基苯基醚（乳化剂OP）（0.5%）。

4）氟化铵溶液（1%）：储于塑料滴瓶中。

5）抗坏血酸溶液（1%）：配制后不超过3天。

6）铬天青S溶液（0.05%）。

7）乙醇（1+1）溶液。

（3）分析步骤　称取0.1000g试样，置于100mL石英锥形瓶中，加5mL硝酸（1+3）或5mL王水，温热溶解，加2mL高氯酸，蒸发至冒白烟（铬质量分数大于1%时，加3mL高氯酸，蒸发冒烟后，加1mL盐酸驱铬，重复数次，然后蒸发至冒烟，使剩余的高氯酸约2mL），冷却，加水约10mL，溶解盐类，加少许纸浆，用慢速滤纸过滤，用热水滤纸洗净，滤液和洗液作为主溶液保存。

将残渣和滤纸置于铂坩埚中干燥后，低温灰化，在约600℃烧至无炭，冷却，加几滴硫酸（1+1）润湿残渣，加约2mL氢氟酸，加热，使二氧化硅和硫酸挥发后，加入2.0g硫酸氢钠，熔融至透明，冷却，用温水浸出，并入主溶液中。将溶液加热蒸发至体积约为10mL，加20mL缓冲溶液A（此时溶液的pH值约为4.0），加10mL铜试剂溶液（20%），于50mL容量瓶中稀释至刻度（此时溶液的pH值约为4.6），放置数分钟，干滤。

移取5mL溶液两份，分别置于50mL容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加约25mL水、1mL抗坏血酸溶液（1%），用移液管加5mL CAS溶液（0.05%）、1mL乳化剂OP溶液（0.5%）、8mL缓冲溶液B，用水稀释至刻度。

参比溶液：同上操作，仅在加抗坏血酸溶液后加5滴氟化铵溶液（1%）。

放置20～25min（10℃时放置1h）后，用2cm或3cm比色皿，在波长640nm处，测量吸光度。

在测定的同时带一纯铁（铝质量分数小于0.001%），按分析步骤操作，将测出的试剂空白自上述结果中减去，然后查对校准曲线。

（4）校准曲线的绘制　称取0.1g纯铁（铝含量小于0.001%）6份，按上述方法溶解，分别加铝准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、2mL、…、5mL，然后加缓冲溶液A及铜试剂溶液，按分析步骤操作并绘制校准曲线。

或称取相似组分的标准试样，按分析步骤操作后绘制校准曲线。

（5）附注

1）若用普通玻璃器皿溶解试样，会有微量铝溶解出来，特别是用高氯酸冒烟时。因此，测定微量铝时，应使用石英锥形瓶或烧杯。

2）铝质量分数超过0.05%时，可移取2mL试液，补加3mL纯铁试液，进行显色。

3）显色溶液的吸光度随pH值的增大而增高。在pH=5.8～6.4时，即缓冲溶液B加入量在6～10mL时，可以得到比较平稳的吸光度。

4）显色速度与温度有关，在25℃时，显色后20～25min达最大吸光度，在10℃时

需要1h。用纯铝溶液直接显色，色泽可稳定数小时。但是，按分析步骤分离后显色，稳定性降低，且稳定性与乳化剂OP的加入量也有关，加1mL OP溶液（0.5%）时色泽可稳定1.5h，加0.5mL OP溶液时色泽只能稳定40min。若乳化剂OP的加入量再增加，则显色速度变慢，灵敏度也下降。

5）经铜试剂分离后，滤液中残存的元素有锰、钛、锆、铬、稀土及镁等。其中，稀土、镁、锰等不干扰测定；钛、锆与CAS显色，且加入氟化铵后色泽基本不消退，可以与显色液相互抵消，而不干扰铝的测定；铬质量分数大于1%时，可以将铬转化成氯化铬酸先行挥发除去。

3. EDTA-Zn掩蔽-铬天青S光度法

（1）方法提要　试样经酸分解，高氯酸冒烟，将铬氧化为高价。在pH=5.3~5.9的弱酸性介质中，铝与铬天青S生成紫红色络合物，以此进行光度法测定铝。

在显色液中含100μg钒时，2mg铬不干扰测定；铁、镍的干扰，可用EDTA-Zn掩蔽；300μg钛，可用0.15g甘露醇掩蔽消除干扰。

本方法适用于钢铁、高温合金、精密合金中铝含量的测定，测定范围为0.05%~1.0%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）EDTA-Zn溶液［c(EDTA-Zn)=0.1mol/L］：称取8.2g氧化锌，加40mL盐酸（1+1），加热溶解；另取37.2g EDTA二钠盐溶于800mL水中，加15mL氨水，然后将两者合并，用氨水（1+1）和盐酸（1+1）调节pH=4~6，用水稀释至1000mL，混匀。

2）铬天青S溶液（0.05%）。

3）乙醇（1+1）溶液。

（3）分析步骤　称取0.1000g试样，置于石英烧杯中，加6mL盐酸及1mL硝酸，加热溶解后，加2mL高氯酸，继续加热至冒白烟（控制剩余高氯酸的量为1~1.5mL），稍冷，加30mL水，加热溶解盐类后，冷却，于100mL容量瓶中用水稀释至刻度。

移取2~5mL试液（控制铝不超过25μg）两份，置于50mL容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加5mL EDTA-Zn溶液（0.1mol/L）、5mL甘露醇溶液（5%），5mL盐酸（5+95）及5mL六次甲基四胺溶液（40%），立即用移液管加4mL铬天青S溶液（0.05%），用水稀释至刻度。

参比溶液：先加1mL氟化铵溶液（0.5%），以下同显色溶液操作。

放置20min，用2cm比色皿，在波长545nm处，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取0.1g与试样相似的标准试样，按分析步骤操作，以吸光度对铝的质量分数绘制校准曲线。

（5）附注

1）若试样为含铌、钨的钢或铸铁，则溶液稀释后可干滤。当铝质量分数小于0.1%时，移取10mL试液改为加10mL EDTA-Zn溶液。

2）如果试样中不含钛，则可不加甘露醇。

3）本方法采用 EDTA-Zn 掩蔽消除铁（Ⅲ）、镍（Ⅱ）、铜（Ⅱ）等的干扰。其作用原理是利用 EDTA 与金属离子生成的络合物的稳定性差异，即铁（Ⅲ）、镍（Ⅱ）、铜（Ⅱ）等可取代 EDTA-Zn 中的锌（Ⅱ），而形成更稳定的络合物，故不再与铬天青 S 反应，EDTA-Al 络合物的稳定性比 EDTA-Zn 的小，这样因锌（Ⅱ）的存在而避免 EDTA 与铝（Ⅲ）反应。一般来说，锌（Ⅱ）与 EDTA 的物质的量之比以 1∶1 较为适宜，有的也配成 1.1∶1。

4）本方法的测定结果为酸溶铝的含量。若要测定总铝，则可在加热溶解盐类后加入少许纸浆，用慢速滤纸过滤，用热水洗净滤纸，滤液和洗液作为主溶液保存，将残渣和滤纸置于铂坩埚中，低温灰化，在 600℃ 灼烧至无炭，冷却，加几滴硫酸（1+1）润湿残渣，加约 2mL 氢氟酸，加热使硅及硫酸挥发后，加入 2g 硫酸氢钠，熔融，冷却，用温水浸出，并入主溶液中，然后于容量瓶中用水稀释至 1000mL。

5）含铬试样因三价铬严重干扰而使测定结果偏低。因此，在高氯酸冒烟时，必须将铬全部氧化至高价，并于绘制校准曲线时控制铬量基本相同。对于高铬低铝或钨、钼、硅含量较高的试样，在高氯酸冒烟时，铬难以氧化完全，最好滴加盐酸将铬驱除，此时高氯酸加入量不要少于 3mL。

十七、稀土总量的测定

所谓稀土元素，是指元素周期表中原子序数从 57 到 71 的镧系元素，以及钇和钪，共 16 个元素。由于这些元素化学性质十分相似，在自然界也常常伴生，所以归为一类，在我国钢号中以“RE”表示。

根据稀土元素在性质上的某些差异及分离工艺和分析测定的要求，通常将除钪外的 16 种稀土元素分为轻、重稀土两组或轻、中、重稀土三组，即

轻稀土（铈组）（镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕）　重稀土（钇组）（钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥、钇）

镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥、钇

轻稀土（铈组）（镧、铈、镨、钕、钷、钐）　中稀土（铽组）（铕、钆、铽、镝）　重稀土（钇组）（钬、铒、铥、镱、镥、钇）

稀土元素对氧、硫、磷、氮、氢等的亲和力很强，与砷、锑、铅、铋、锡等也能形成熔点较高的化合物。因此，稀土是钢中很好的脱氧、脱硫剂，还能消除或减弱钢中许多有害杂质的影响，可以改变钢中夹杂物的形状和分布状况，改善钢的铸态组织，从而提高钢的质量。0.2%（质量分数）的稀土加入量，可以提高钢的抗氧化性、高温强度及蠕变强度，也可以较大幅度地提高不锈钢的耐蚀性。同时，稀土还是球墨铸铁的重要添加剂。

稀土元素在钢中主要以硫化物、氧化物、固溶体和金属间化合物等形式存在。稀土及其化合物易溶于各种酸中。铈（Ⅳ）具有氧化性，对氧化还原反应有一定的影响。

稀土元素的化学性质极为相似，不易相互分离，一般以混合物的形式加入钢中。化学分析时通常只测定其总量。

由于铈具有氧化还原性，因此可利用其氧化还原性单独测定其含量。

测定钢铁中稀土总量时以光度法为主。其中，偶氮胂Ⅲ光度法应用最为普遍。偶氮胂Ⅲ与稀土的显色反应具有较高的灵敏度和稳定性，但选择性不够理想，往往还需采取各种分离手段才能进行测定。在偶氮胂Ⅲ的基础上，通过引入一些更强的成盐基（$—PO_3H_2$）和吸电子基（—Cl），使其络合反应能在较高的酸度下进行，以提高方法的选择性，并具有更高的灵敏度，以便进行稀土元素的直接光度测定。这些新试剂，如偶氮氯膦-mA、偶氮氯膦-mN、偶氮氯膦-mK、DBC偶氮胂等，已成功地用于钢铁中稀土的直接测定。

1. DBC-偶氮胂光度法

（1）方法提要　试样经王水溶解，磷酸冒烟，在 c(HCl)=1.7mol/L 的盐酸介质中，稀土与DBC-偶氮胂生成1∶2的蓝绿色络合物，以此进行光度法测定轻稀土总量。该方法显色反应迅速，且反应产物可稳定24h以上。

铁（Ⅲ）的干扰可用焦磷酸钠掩蔽。磷酸的存在，消除了钨的干扰。对于其余呈色离子，可用加六偏磷酸钠络合稀土制备参比的办法消除。

本方法适用于钢铁、铁铬铝，以及镍、铁基高温合金中轻稀土总量的测定，测定范围为0.005%~0.10%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）DBC-偶氮胂溶液（0.05%）：储于棕色瓶中。

2）稀土标准溶液：称取0.1229g经800℃灼烧过的氧化铈，置于250mL烧杯中，加30mL硝酸（1+1）、1~2mL过氧化氢，放置1~2h，微热溶解，煮沸，蒸干，再加盐酸蒸干，加5mL盐酸溶解盐类，用水稀至1000mL，即得铈含量为0.1mg/mL的溶液。

移取此溶液5mL，用水稀释至100mL，即得铈含量为5μg/mL的标准溶液。

（3）分析步骤　称取0.0500~0.2500g试样（铈质量分数小于0.04%时，称取0.25g；铈质量分数小于0.10%时，称取0.05g），置于125mL锥形瓶中（随同做试剂空白），加10mL王水，加热溶解后，加7.5mL磷酸，蒸发至冒烟，稍冷，加10mL盐酸（1+1），加热，煮沸，溶解盐类后，冷却，用水稀释至50mL。

移取5mL试液两份，分别置于25mL容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加5mL盐酸（1+1）、5mL焦磷酸钠溶液（10%），用吸管加2.5mL DBC-偶氮胂溶液（0.05%），用水稀至刻度。

参比溶液：仅在加显色剂前加1.5mL六偏磷酸钠溶液（10%），其余操作同显色溶液。

用2cm或3cm比色皿，在波长630nm处，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　分取试剂空白溶液5mL 6份，分别置于25mL容量瓶中，加入铈标准溶液（5μg/mL）0mL、0.5mL、1mL、…、2.5mL，按分析步骤显色，以不加铈标准溶液的试液为参比，测量吸光度，以吸光度对铈含量绘制校准曲线。

（5）附注

1）DBC-偶氮胂，全称为3-(2-胂酸基苯偶氮)-6-(2，6-二溴-4-氯苯偶氮)-4，

5-二羟基-2，7-萘二磺酸。该显色剂在 pH = 2.5 时，可与轻、重稀土元素络合，是稀土总量的组试剂，而在 0.24 ~ 1.7mol/L 的盐酸介质中，仅是轻稀土的组试剂。因此，应用 DBC-偶氮胂可以在 1.7mol/L 的盐酸介质中测定铈组稀土，在 pH = 2.5 时测定稀土总量（铈组及钇组）。

2）加入 2 ~ 3mL 显色剂时吸光度基本不变；铈的质量浓度在 0 ~ 15μg/25mL 范围内时，符合比尔定律。

3）在 25mL 显色液中，下列组分不干扰测定：铁（43mg）、镍（50mg）、铬（Ⅲ）（8.5mg）、钴（20mg）、铝（4.5mg）、0 ~ 0.8mL 硫酸（1 + 1）、3mL 硝酸（1 + 3）。

溶解时，加入 5 ~ 8mL 磷酸无影响。

2. 铜试剂分离-偶氮胂Ⅲ光度法

（1）方法提要 试样经酸分解后，高氯酸冒烟加盐酸驱铬。在微酸性介质中，用铜试剂（DDTC）沉淀分离铁等元素，然后在 pH = 3 左右，加入偶氮胂Ⅲ与稀土元素络合反应形成稳定的蓝色络合物，以此进行光度法测定稀土总量。

本方法适用于钢铁、球墨铸铁及高温合金中稀土总量的测定，测定范围为 0.005% ~ 0.10%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）铜试剂（DDTC）溶液（20%）：储于塑料瓶中。

2）磺基水杨酸溶液（20%）：使用时，于 50mL 中加 1g 抗坏血酸，用氨水（1 + 1）中和至 2，4-二硝基酚指示剂（0.2%）恰好呈黄色（pH 值约为 3）。

3）氟化氢铵溶液（35%）：称取 30g 氟化氢铵、5g 氟化铵，溶于水中并稀释至 100mL，储于塑料滴瓶中。此溶液的 pH 值为 3。若单用氟化氢铵配制，必须用氨水调节至 pH = 3（用精密 pH 试纸检测）。若单用氟化铵配制溶液，必须加盐酸调节至 pH = 3。

4）偶氮胂Ⅲ溶液（0.05%）：储于棕色瓶中。

（3）分析步骤 称取 0.1000g 试样，置于 100mL 锥形瓶中，加 5mL 王水（溶解球墨铸铁试样时用稀王水），加热溶解，加 1mL 高氯酸，蒸发至冒烟（铬含量高时，加 2mL 高氯酸，加热冒烟至铬红色出现，加盐酸使铬以氯化铬酰的形式挥发除去，再冒烟使残留铬氧化），直至铬全部氧化为高价，稍冷，加 39mL 乙酸（1 + 7），摇匀，溶解盐类，加入 10mL DDTC 溶液（20%），摇匀，放置 2 ~ 3min 至沉淀凝集后，用慢速滤纸干滤（初滤液如果浑浊，可以返回重滤）。

移取 20mL 滤液置于 25mL 容量瓶中，加 2mL 磺基水杨酸溶液（20%），用吸管加 2mL 偶氮胂Ⅲ溶液（0.05%），用水稀释至刻度。

将显色溶液倒入 2cm 比色皿中，于剩余溶液中加 2 滴或 3 滴氟化氢铵溶液（35%），使稀土褪色，以此作参比，在波长 640nm 处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制 用微量滴定管移取稀土标准溶液（20μg/mL）0mL、0.1mL、0.3mL、0.7mL、1.0mL、1.3mL、1.6mL、2.0mL，分别置于 25mL 容量瓶中，加 10 ~ 15mL 水、2mL 冰乙酸、5 滴或 6 滴氨水（1 + 2）、2mL 磺基水杨酸溶液（20%），用吸管加 2mL 偶氮胂Ⅲ溶液（0.05%），用水稀释至刻度，以下按分析步骤

操作，测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）由于高氯酸用量少，在溶解及冒烟时，必须夹持锥形瓶转动，避免局部蒸干。在高温加热时，冒烟20～30s，已能使铬全部氧化。铬氧化后瓶中仍有2～4滴体积的高氯酸可以随瓶转动，不要蒸至太干。如果需要做驱铬处理，应加高氯酸2mL。

2）冒烟后稍冷（5～8s），加入稀乙酸（1+7）后使溶液微热，加铜试剂后15s即可过滤。在日常分析时，如果冷却后加稀乙酸，必须放置2～3min后过滤，否则滤液容易浑浊。经去铬处理的滤液应为无色，pH值为3.0～3.3。

3）试样中稀土总量大于0.1%（质量分数）时，可以分取10mL滤液显色，补加9mL水、1mL冰乙酸、2滴或3滴氨水（1+2）。如果分取5mL滤液显色，还需补充1.5mL冰乙酸、3滴或4滴氨水（1+2）。

4）试验证明，经铜试剂分离后，稀土、铝、镁及钙的分离回收率接近100%。因此，可以直接用标准溶液绘制校准曲线。当然，也可称取相近标准试样或称取不含稀土的钢样打底后加入稀土标准溶液，然后按分析步骤操作。

5）由于镧、铈、镨、钕、钐等稀土元素的校准曲线基本接近，因此可用镧或铈标准溶液绘制校准曲线。一般混合稀土元素的平均相对原子质量为141.32，其混合氧化物的平均相对分子质量为169.25。氧化物换算成金属的系数为0.835。由于稀土氧化物的产地不同，因此其相对分子质量也不同。有时即使是同一地的产品，其批号不同，相对分子质量也不完全相同。对此应当注意。

6）用铜试剂分离时，试样中的锆、钛虽不被铜试剂沉淀，但由于水解效应，大部分锆、钛由于水解而共沉淀分离。滤液中残余的锆、钛量，与试样中的锆、钛含量及铜试剂分离时的酸度有关。而锆、钛对稀土的测定是有干扰的，允许含量分别为小于5μg及小于18μg。在不少文献中介绍，用磷酸二氢铵可掩蔽至少50μg残余锆，用乳酸可掩蔽300μg以下的残余钛。笔者试验研究发现，用磷酸二氢盐掩蔽锆的同时，该掩蔽剂对稀土（分别试验了镧、铈、钕、钇及混合稀土）有协同掩蔽作用；乳酸对钛的掩蔽作用很小，只能掩蔽30μg残余钛。事实上，用磷酸二氢铵-乳酸掩蔽法测定含锆、钛试样（尤其是含锆试样），其测定结果比用氟化物分离法测得的结果低。

在日常分析中，当试样中钛的质量分数小于或等于0.3%时，经铜试剂分离后，残余钛已经很少，无明显干扰。当同时存在钛，锆时，用铜铁试剂分离代替铜试剂分离，可消除钛、锆干扰，其方法为：称取0.1000g试样，置于50mL两用瓶中，加5mL王水，加热溶解后，加2mL高氯酸，蒸发至冒白烟，滴加盐酸驱铬（反复操作几次），再冒烟使残留铬氧化，冷却，加约20mL水，溶解盐类后，加5mL盐酸，以冰水冷却至10～15℃，边搅拌边滴加铜铁试剂溶液（6%）至沉淀呈红棕色为止，立即用水稀释至刻度，振摇1～2min，至沉淀凝集起来，放置片刻，干滤，分取20mL滤液，调节酸度至pH=3，以下按分析步骤显色，测量吸光度。

3. 氟化物沉淀分离-邻联甲苯胺光度法测定铈

（1）方法提要　试样经酸分解，铈先以氟化物形式沉淀后，以草酸盐形式再沉淀，从而与钢中其他元素分离。

在硫酸介质中，铈（Ⅳ）使邻联甲苯胺氧化，形成黄色络合物，以此进行光度法测定钢中的铈（质量分数为0.002%~0.05%）。

（2）主要试剂

1）硼酸-盐酸混合溶液：移取300mL 50℃的硼酸饱和溶液（12%），与500mL盐酸和1200mL水混合。

2）硝酸镧溶液（1%）：称取10g硝酸镧加热溶解在200mL盐酸（1+20）中，溶液用中速滤纸过滤于1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度。

3）邻联甲苯胺溶液（0.05%）：称取0.05g邻联甲苯胺，加热溶解在20mL热的硫酸（1+1）中，冷却，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度。

4）洗液：在50mL水中，加10滴硫酸和5mL邻联甲苯胺溶液（0.05%），用水稀释至100mL。

（3）分析步骤　称取0.1000~1.000g试样（见表2-11），置于250mL烧杯中，加20mL盐酸及10mL硝酸，盖上表面皿，加热至试样溶解，冷却，用水冲洗表面皿及杯壁，蒸发溶液至呈湿盐状，加5~7mL盐酸，再蒸发至溶液呈湿盐状，加5mL盐酸，加热溶解盐类，加30mL水、5mL硝酸镧溶液（1%），加少许纸浆，加60~70mL氟化钠溶液（3.5%）。将该溶液在不断搅拌下放置40~45min。

沉淀用慢速滤纸过滤，用氟化钠溶液（0.2%）洗涤烧杯及沉淀，弃去滤液。沉淀用120mL（每次约20mL）热的硼酸-盐酸混合溶液溶解，将溶液收集在原烧杯中，滤纸用热水洗涤5次或6次，将洗液与滤液合并，弃去滤纸。将溶液蒸发至呈湿盐状，加30mL水，加热溶解盐类，加入30mL草酸饱和溶液（10%），用氨水中和至pH=2，加热溶液至沸，在85~90℃放置30~40min，以水稀释至120mL，冷却，放置过夜。用慢速滤纸过滤，以稀草酸溶液（1%）洗涤5次或6次，弃去滤液。将沉淀和滤纸置于瓷坩埚中，低温干燥，约500℃灰化，在800℃灼烧1h，冷却。

在坩埚中加入10滴热硫酸，在2min内用玻璃棒仔细将沉淀捣碎，加3mL邻联甲苯胺溶液（0.05%），再搅拌1min，加5mL水，溶液用预先用洗液洗涤过的脱脂棉过滤于50mL容量瓶中，将坩埚和脱脂棉用水洗涤3次或4次，以水稀释至刻度。

在加入邻联甲苯胺溶液5min后，移入3cm比色皿中，在波长434nm处测量吸光度。以水作参比，同时做试剂空白。

（4）校准曲线的绘制　称取7份不含铈且与试样组成相似的钢样，分别置于250mL烧杯中，分别加入铈标准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL、6mL，以下按分析步骤操作，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）钢中铈含量与称样量的关系见表2-11。

表 2-11　铈含量与称样量的关系

w(Ce)(%)	0.002～0.005	>0.005～0.010	>0.010～0.020	>0.020～0.050
称样量/g	1.000	0.500	0.2500	0.1000

2）分离氟化物沉淀时，如果钢中铝含量超过 3%（质量分数），则需加 80～100mL 氟化钠溶液（3.5%）；如果钢中含钛、钨或铌，则需加 60～70mL 氟化钠溶液（3.5%）。

3）显色液在 5～10min 内稳定。

十八、铌的测定

铌作为合金元素加入钢中，可起细化晶粒的作用，降低钢的过热敏感性及回火脆性，提高钢的强度和耐蚀性，改善钢的焊接性能。

铌主要以碳化铌（NbC）及金属间化合物（Fe_3Nb）的形式存在于钢中。

铌不溶于盐酸、硝酸及硫酸中，但易溶于硝酸-氢氟酸中。硫酸冒烟有助于铌完全溶解。铌在熔融的碱中，可生成相应的铌酸盐。铌在水中极易水解成铌酸析出，但在酒石酸、柠檬酸、草酸、过氧化氢或氢氟酸存在的情况下，铌能形成可溶性的络合物。

测定铌的重量法有盐酸-高氯酸水解法、单宁酸水解法等。烧成的氧化物量为铌、钽合量。光度法是主要的测铌方法，常用的有二甲酚橙光度法、硫氰酸盐光度法、氯磺酚 S 光度法、连苯三酚红光度法、PAR 光度法、5-Br-PADAP 光度法等。

1. 氯磺酚（或硝磺酚 S）光度法

（1）方法提要　试样经酸分解后，用硫酸（或硫磷酸）冒烟以破坏碳化物。用酒石酸络合铌，在 c(HCl)=1～3mol/L 的盐酸介质中，铌与氯（或硝基）磺酚 S 生成 1∶1的蓝色络合物，在波长 650nm（或 640nm）处测量吸光度。

显色反应是在强酸性介质中进行的。乙醇或丙酮可加速显色反应。铬（Ⅵ）、钼、钨、钒（Ⅴ）的干扰，可用酒石酸络合和还原为低价及氢氟酸褪色为参比的办法消除。当钼含量高于铌含量 5 倍时，可用硫酸羟胺或抗坏血酸还原掩蔽，消除干扰。用 EDTA 络合可掩蔽锆（Ⅳ）、钛（Ⅳ）及大部分其他阳离子。

钽的存在对铌的测定有影响。但当显色液中钽含量小于或等于铌含量时可忽略。

本方法适用于钢铁及高温合金中铌含量的测定，测定范围为 0.05%～5%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）氟化铵溶液（30%）：储于塑料滴瓶中。

2）氯（或硝基）磺酚 S 溶液（0.05%）：配制后使用期不超过 3 个月。

（3）分析步骤　称取 0.1000～0.2000g 试样，置于 100mL 两用瓶中，加 10mL 王水，加热溶解，加 2mL 磷酸（1+1）及 8mL 硫酸（1+1），加热至冒白烟，稍冷，加 1～2mL 水、20mL 酒石酸溶液（15%），加热至盐类溶解，冷却，用水稀释至刻度，摇匀（必要时可干滤）。

移取 2～5mL 试液两份，分别置于 50mL 容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加入5mL EDTA溶液（1%）、25mL盐酸（1+1）、5mL丙酮（或无水乙醇）、3mL氯（或硝基）磺酚S溶液（0.05%），加水至刻度，摇匀。

参比溶液：同显色溶液操作，但在加显色剂之前需加3滴氟化铵溶液（30%）。

在室温下放置3min或在50℃以上的水浴中放置5min冷却，在波长650nm或640nm处，用2cm或3cm比色皿，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取纯铁，按分析步骤操作，移取溶液5份，分别置于50mL容量瓶中，依次加入铌标准溶液（20μg/mL）0mL、0.5mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL，以下按分析步骤显色并测量，绘制校准曲线。

（5）附注

1）当试样中不含钨时，可不加磷酸。加入磷酸后，冒烟时可减少迸溅。但磷酸对显色有影响，尤其是高钨低铌试样，因此，应控制其用量。加磷酸（1+1）的量小于3mL时无明显影响。

2）当铌含量小于0.05%（质量分数）时，称取0.2g试样，移取10mL试液，加5mL EDTA溶液（2%）。

对于铌含量低时铁的影响及当试样中钼含量高于铌含量5倍时，按以下方法之一处理：

① 加EDTA溶液后，再加5mL盐酸（1+1）、5mL抗坏血酸溶液（1%），放置10min后，加20mL盐酸（1+1）、5mL丙酮，以下按分析步骤操作。

② 加EDTA溶液后，再加2mL盐酸羟胺（或硫酸羟胺）溶液（10%），在60～70℃水浴上加热至溶液无色，冷却，加25mL盐酸（1+1），以下按分析步骤操作。

3）显色反应速度较慢，且与温度有关，但是一旦反应完全，显色液则相当稳定。铌含量为0～40μg/50mL时，符合比尔定律。若试样中含有钼，在校准曲线绘制时，应在加入与试样相同量的钼后再显色测量。

2. 二甲酚橙光度法

（1）方法提要　试样经盐酸、过氧化氢分解，加氢氟酸使铌转化成铌氟络合物，加氯化铝（或硫酸铍）除去过量氟离子，用抗坏血酸还原铁以消除其影响，在$c(HCl)=0.2mol/L$的盐酸介质中，加二甲酚橙与铌（氟络合物）形成橙色络合物，以此进行铌的光度法测定。

铌在盐酸、硫酸、高氯酸介质中都可显色。就其灵敏度而言，以盐酸中为最高，以硫酸中为最低，且在盐酸介质中较少受酸度影响，通常选择在0.2mol/L的盐酸介质中显色。

锆、铋的干扰可用DCTA掩蔽。钨的质量分数小于2.5%时无干扰；钨含量增高时，可适当增加氢氟酸用量。钼的质量分数小于0.1%时无干扰，大于0.1%时会使测定结果偏高。铜的质量分数大于2%时有明显干扰，可用强碱分离将其除去。

本方法适用于钢铁中铌含量的测定，测定范围在0.005%（质量分数）以上。

（2）主要试剂

1）氢氟酸（1+50）：取10mL氢氟酸（40%），加500mL水，储于塑料瓶中。

2）二甲酚橙溶液（0.3%）：夏天可保存一周，冬天可保存两周。使用时，应注意其质量，不同批号测得的灵敏度及线性不一致。

3）氨三乙酸溶液（1%）：称取5g氨三乙酸，加约200mL水，加2滴对硝基酚指示剂（0.2%），加热，逐粒加入粒状氢氧化钠，搅拌溶解，至指示剂呈黄色，氨三乙酸全部溶解，冷却，滴加盐酸至黄色恰好消退，用水稀至500mL储于塑料瓶中。

（3）分析步骤

1）铌质量分数为0.005%～0.15%试样的测定：称取0.1000g试样，置于150mL锥形瓶中，用刻度吸管加2.5mL盐酸，然后分次加2～3mL过氧化氢。试样溶解后，加水约20mL、氢氟酸（1+50）2mL，煮沸约1min，使过氧化氢分解，冷却，于容量瓶中用水稀释至50mL（溶液浑浊时，应过滤于容量瓶中，用水洗涤并稀释至50mL）；移取25mL试液，置于另一只50mL容量瓶中。两溶液分别用于制备显色溶液及参比溶液。

显色溶液：加6mL抗坏血酸溶液（5%），用吸管边摇边加2mL二甲酚橙溶液（0.3%），加12mL氯化铝（$AlCl_3 \cdot 6H_2O$）溶液（3%）[或8mL硫酸铍溶液（4%）]，用水稀释至刻度。

参比溶液：加6mL抗坏血酸溶液（5%）、5mL氨三乙酸溶液（1%），用吸管边摇边加2mL二甲酚橙溶液（0.3%），用水稀释至刻度。

在10℃时放置1.5h（加硫酸铍的溶液放置10min），而在30℃时放置15min（加硫酸铍的溶液放置2min），然后在波长530nm处，用3cm比色皿，测量吸光度。

2）铌的质量分数大于0.1%的试样的测定：称取0.2000g试样，置于150mL锥形瓶中，加3mL盐酸，分数次加2～3mL过氧化氢。试样溶解后，加水约30mL、盐酸12mL、氢氟酸（1+50）5mL，煮沸约1min，冷却，于容量瓶中稀释至100mL（溶液浑浊时可干滤）。

移取5mL试液两份，分别置于50mL容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加5mL抗坏血酸溶液（5%），加水约20mL，用吸管边摇边加2mL二甲酚橙溶液（0.3%），然后加8mL氯化铝溶液（3%）[或4mL硫酸铍溶液（4%）]，用水稀释至刻度。

参比溶液：加5mL抗坏血酸溶液（5%），加水约20mL、氨三乙酸溶液（1%）5mL，用吸管边摇边加2mL甲酚橙溶液（0.3%），用水稀释至刻度。

放置时间同1），然后测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制

1）铌的质量分数为0.005%～0.15%的试样的校准曲线的绘制：称取0.1g碳素钢7份，按上述方法溶解，加水约20mL，分别加铌标准溶液（20μg/mL）0mL、0.5mL、1mL、2mL、…、5mL（相当于0～0.1%铌），加2mL氢氟酸（1+50），煮沸约1min，冷却，稀释至50mL，按分析步骤1）显色测量，并绘制校准曲线。

2）铌质量分数大于0.1%的试样的校准曲线的绘制　称取0.2g碳素钢，按上述方法溶解，于容量瓶中稀释至100mL，移取5mL溶液7份，分别加铌标准溶液（20μg/mL）

0mL、0.5mL、1mL、2mL、…、5mL（相当于0～1.0%铌），按分析步骤2）显色测量，并绘制校准曲线。

也可称取不同铌含量的标准样品，按分析步骤操作，以吸光度对铌的质量分数绘制校准曲线。

（5）附注

1）由于作用激烈，可分数次加入过氧化氢，并于水浴中冷却，作用缓慢后，需要时可微热，使试样全溶。试样经盐酸、过氧化氢及氢氟酸处理，酸不溶性铌可以忽略。

2）应控制氢氟酸的加入量，可在塑料滴管上做好标记，或用塑料小量杯加入。加12mL氯化铝溶液（3%）时，允许加2～2.5mL氢氟酸（1+50）；加8mL硫酸铍溶液（4%）时，允许加2mL氢氟酸（1+50）。

3）分析低铌钢时，称样量会影响测定结果。称样量为0.2g时只适用于铌含量（质量分数）小于0.03%的试样；铌含量高的试样测定结果偏低，此时，应加8mL抗坏血酸溶液（5%）。

4）用氯化铝作掩蔽剂，显色速度比硫酸铍作掩蔽剂时慢，但其稳定性用氯化铝时比用硫酸铍时好。例如，30℃时，加硫酸铍可稳定0.5h，而加氯化铝可稳定1h。

5）氨三乙酸络合铌的能力较强，能抑制铌的显色，用于参比溶液的制备效果较好。

6）钼对二甲酚橙光度法测定铌有干扰。在测定高铌试样（铌的质量分数大于0.2%）时，影响还不显著，但测定低铌试样（铌的质量分数小于0.15%，钼的质量分数大于0.5%）时，影响比较显著。可按下述方法进行分离：在低铌分析步骤中，在加入2mL氢氟酸（1+50）后煮沸约1min，使过氧化氢分解，冷却后，加入1.0mL（试样中钼的质量分数为2%～4%）或0.5mL（试样中钼的质量分数小于2%）安息香肟乙醇溶液（2%）使钼沉淀，放置约10min，过滤于50mL容量瓶中，用水洗涤并稀释至刻度，以下按分析步骤1）操作。

由于安息香肟可使铌的质量分数大于0.04%的试样吸光度稍有下降，所以绘制校准曲线时也应加入相同量的安息香肟。

7）铌铁中的铌也可用本方法测定：称取0.1000g试样置于铂金皿中，加硝酸数毫升及几滴氢氟酸，加热溶解，加10mL硫酸（1+1），加热至冒烟，冷却，加少量水，移入锥形瓶中，用水洗净铂皿，溶液体积约50mL，煮沸，此时铌水解，加20mL氢氟酸（1+50），此时溶液清澈，冷却，于容量瓶中稀释至100mL，从中吸取10mL，加9mL硫酸（1+9），于容量瓶中稀释至100mL。取稀溶液5mL两份，分别置于50mL容量瓶中，各补加1mL铁溶液（1mg/mL），以下按分析步骤2）操作，将二甲酚橙溶液（0.3%）改为加4mL，其余浓度均不改变。

十九、硼的测定

微量硼能够在晶界上阻止铁素体晶核的形成，从而延长奥氏体的孕育期，提高钢的淬透性。但随着钢中碳含量的增加，这种作用逐渐减弱直至完全消失。硼在钢中的质量分数通常为0.0005%～0.008%，有的高达0.03%～0.15%，甚至达到2%～4%。

在某些永磁合金中，如钕-铁-硼、钕-铁-钴-硼以及人造金刚石触媒合金硼镍锰铁合金中，硼的质量分数大于0.1%甚至高达百分之几。

硼在钢中多以固溶体、氮化硼（BN）、氧化硼及铁碳硼化合物［如 $Fe_3(CB)$、$Fe_{23}(CB)_6$］等形式存在，在高硼钢中，还会形成 Fe_2B、TiB 等金属硼化物。通常认为，固溶体及铁碳硼化合物、氧化物等能溶解于稀酸$\left(一般是指\ c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=5mol/L\ 的硫酸\right)$，即所谓的“酸溶硼”。而氮化硼等非常稳定，不溶解于稀酸，称为“酸不溶硼”。“全硼”是指固溶硼和化合硼的总量。但随着对分解试样方法的不断研究与改进，过去认为的“酸不溶硼”，也可被混酸分解。因此，在某种意义上说，已不存在“酸不溶硼”。

硼的测定方法有重量法（如蒸馏分离-酒石酸钡重量法）、滴定法（如氢氧化钠分离-中和滴定法、离子交换分离-中和滴定法等）及光度法等。作为光度法的显色体系，主要有姜黄素直接光度法、HPTA 光度法及次甲基蓝-二氯乙烷萃取光度法等。

1. 姜黄素直接光度法

（1）方法提要　试样经酸分解，以硫酸（或磷酸）冒烟，然后分取部分试液加脱水剂乙酸丁酯，使其转变为非水介质，在硫酸-冰乙酸存在下，硼以 $B(OH)_2^+$ 形式与姜黄素反应生成一种稳定的红色络合物，以此进行光度法测定硼。

本方法的选择性和灵敏度很高，适用于钢铁、高温合金中微量硼的测定，测定范围为0.0005%~0.05%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硫酸-冰乙酸混合液（1+1）：将含少量硼的硫酸倒入等体积的冰乙酸中（在干燥的烧杯中进行），冷却后储存于干燥的玻璃瓶中。

2）缓冲溶液：称取180g乙酸铵溶于300mL水中，然后与100mL乙醇、135mL冰乙酸混合，以水稀释至1000mL。

3）姜黄素溶液（0.125%）：称取0.125姜黄素溶于100mL冰乙酸中，必要时可在水浴中稍加热，配制后第二天使用。配制时使用干燥的烧杯，储存于干燥的棕色玻璃中，可保存2~3个月。

4）氟化钠溶液（4%）：在塑料瓶中配制及储存，于热水浴中加热溶解。

5）硫酸亚铁铵溶液（6%）：用硫酸（5+95）配制，储于玻璃瓶中。

（3）分析步骤

1）硼钢、合金钢的分析步骤：称取0.500g试样（硼的质量分数大于0.005%时，称取0.250g），置于100mL石英烧杯中，加20mL硫酸（1+3），加热溶解后，保持微沸5~10min，冷却，移至25mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，将试液干滤，保留滤纸及残渣，用作酸不溶性硼的测定。

① 酸溶性硼试样的分析步骤：移取1mL滤液两份，一份置于50mL两用瓶中，以备显色，另一份置于干燥的塑料瓶中（体积约为120mL，带盖），以备制作参比溶液。

显色溶液：用吸管加2mL乙酸丁酯，摇匀，自滴定管中加入4mL硫酸-冰乙酸混

合液，摇匀，加盖，置于恒温烘箱中（40℃ ±2℃）保温 10min，取出，用刻度吸管加 4mL 姜黄素溶液（0.125%），摇匀，加盖，再置于烘箱中保温 70min，取出，加入 20mL 缓冲溶液，摇动至溶液全部澄清，室温放置 10min。

参比溶液：加 2 滴氟化钠溶液（4%），室温放置 10min，加 2mL 乙酸丁酯、4mL 硫酸-冰乙酸混合液，摇匀，以下保温、显色等同显色溶液操作。

用 2cm 比色皿，在波长 540nm 处，测量吸光度，减去试剂空白的吸光度，自校准曲线上查得硼含量。

试剂空白：与试样同时操作，加 20mL 硫酸（1+3）至 25mL 容量瓶中，加 2mL 硫酸亚铁铵溶液（6%），以水稀释至刻度，从中吸取 1mL 溶液两份，分别进行显色溶液及参比溶液操作，测得试剂空白的吸光度。

② 酸不溶硼试样的分析步骤：用水洗净滤纸及残渣，弃去洗液，将滤纸及残渣置于铂坩埚内，于马弗炉内自低温升至 550℃ 灰化，冷却，加入 1g 无水碳酸钠，加热熔融数分钟，冷却，加 2mL 硫酸（1+2）和 2mL 水，加热浸出后，移入 25mL 容量瓶中，以 10mL 硫酸（1+1）分数次洗坩埚，将洗液并入容量瓶中，加入 3mL 硫酸亚铁铵溶液（6%），以水稀释至刻度，摇匀。

移取 1mL 溶液两份，按酸溶性硼操作显色、测量，减去试剂空白（试剂空白同样用滤纸灰化，碳酸钠熔融，浸出后分液显色，测量吸光度）。

2）高温合金的分析步骤：称取 0.2500g（硼质量分数为 0.005% ~0.015%）或 0.1000g（硼质量分数为 0.01% ~0.03%）试样，置于 150mL 石英锥形瓶中，加 5 ~6mL 盐酸，分数次加入 4 ~6mL 过氧化氢（如果反应激烈，则应在水浴中冷却），使试样溶解，必要时可补加盐酸及过氧化氢，待试样溶解完毕后，加 5mL 磷酸，加热蒸发至微微冒磷酸烟，冷却，加入 10mL 硫酸（1+3），稍加热使盐类溶解，加 2mL 硫酸亚铁铵溶液（6%），于 25mL 容量瓶中用水稀释至刻度，摇匀。在与试样操作的同时，按同样操作做试剂空白。

移取试液及试剂空白各 1mL 两份，一份置于 50mL 两用瓶中，作为显色液，另一份置于塑料瓶中，作为参比溶液，按分析步骤①中酸溶性硼操作显色、测量。

（4）校准曲线的绘制

1）硼钢、合金钢试样校准曲线的绘制：自微量滴定管中依次加硼标准溶液（10μg/mL）0mL、0.5mL、1mL、1.5mL、2mL、2.5mL、3mL 后，加 5mL 磷酸，置于 25mL 容量瓶中，加 20mL 硫酸（1+3），以水稀释至刻度，摇匀，然后各移取 1mL 溶液置于干燥的 50mL 两用瓶中作为显色液，另取不加硼标准溶液的溶液 1mL，置于 120mL 干燥的塑料瓶中，加 2 滴氟化钠溶液（4%），作为参比溶液，以下按分析步骤操作，并绘制校准曲线。

2）高温合金试样校准曲线的绘制：在 25mL 容量瓶中，加入硼标准溶液后，加 5mL 磷酸，5mL 硫酸（1+1），用水稀释至刻度，摇匀，以下按试样操作。

使用工业硫酸时，可能存在少量氧化性物质，因此各只 25mL 容量瓶中都要加入 2mL 硫酸亚铁铵溶液（6%）。

（5）附注

1）硫酸中硼的空白值很高，且不同批号的试剂空白值很不一致。可将市售硫酸按下述方法处理以降低空白值：在100mL的铂皿中，预置5mL氢氟酸及10mL水，小心倒入约80mL硫酸，用铂丝搅拌均匀，蒸发至冒浓烟并保持15～30min，冷却，用少量水冲洗铂皿内壁，再冒烟15～30min，冷却，移入干燥的优质磨口瓶中存放，不要长时间暴露在空气中，以免吸水过多而影响测定（空白值一般可降至吸光度0.15A左右）。

工业用硫酸的空白值一般比纯硫酸的低。因此，缺少铂皿的单位，可将工业用硫酸按下述方法处理后使用：在400mL的石英烧杯中，预置50mL过氧化氢，倒入工业用硫酸，搅匀蒸发至冒浓烟并保持15min，冷却，移入干燥的玻璃瓶中存放。若有沉淀，可取上层澄清液使用，不影响显色。经过氧化处理后的工业用硫酸（氧化的目的是使酸清晰），可能含有氧化性物质，使用时空白值仍较高，所以显色时需加入少量硫酸亚铁铵溶液还原，使空白值正常（一般为0.15A左右）。用稀硫酸溶解试样时，试液中有Fe^{2+}存在，不必再加亚铁溶液。

2）在试液保温的同时，将储存姜黄素溶液及缓冲溶液的瓶子也一起保温，这样可使显色时加入的试剂和试液温度相近，以避免因温度波动较大而引起显色条件不一致。在室温较低的情况下尤其要注意这一点。

3）高温合金中含有铌、钽、锆、钛等对氮有较大亲和力的合金元素，因而几乎不存在氮化硼，按本方法可测得总硼量。在高温合金溶样时，若盐酸及过氧化氢不易溶解，可改用王水溶解，但必须冒烟驱尽硝酸，否则会破坏显色剂而使测定结果偏低。磷酸冒烟时较难观察，一般以大量雾状烟消失，开始微冒烟保持数分钟即可。若冒烟太久，磷酸镍等盐类易析出，不易溶尽而使溶液浑浊，可在25mL容量瓶中稀释至刻度后干滤，沉淀不吸附硼。

4）溶液中加入氟离子，与硼络合而不与姜黄素反应，以此作为光度测定时的参比溶液。这样可抵消试液中基体元素本身色泽的影响。做底液空白的容器，不能使用玻璃器皿，因为氟化钠会侵蚀玻璃，使参比溶液的吸光度发生无规律变化而影响测定。

5）显色反应后，加入缓冲溶液，使溶液的酸度下降至pH=4左右，这时质子化姜黄素本身的色泽才得以破坏。

6）在本方法条件下，试样中含镍、钴、铬（Ⅲ）各达100mg，含铝、铜、钼（Ⅵ）、钨（Ⅵ）、锰（Ⅱ）各达25mg，含钛（Ⅳ）10mg，含钒（Ⅴ）、铌（Ⅴ）、钽（Ⅴ）锆（Ⅳ）各达5mg，以及含稀土达1mg时，均无干扰。铁（Ⅲ）的存在也不影响硼的显色。氟离子、硝酸根离子，使硼不显色或显色不完全。试样中共存的铬、钒、锰，在磷酸冒烟时，可能有部分被氧化。为避免其干扰，可加入少量硫酸亚铁铵溶液。

7）温度对显色速度有影响，30℃时需要120min才能显色完全，40℃时需要70min，而50℃时只需50min。但温度过高时，容易使姜黄素分解。

2. HPTA光度法

（1）方法提要　试样经硫酸或盐酸、过氧化氢溶解后，再经硫酸或磷酸冒烟。在

$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=28mol/L$ 硫酸介质中，硼与新硼试剂［1-羟基-4-（对甲苯胺基）-蒽醌，简称 HPTA］反应生成蓝色络合物，以此进行光度法测定硼。

由于硼-HFPTA 络合物的最大吸收率在 590～600nm 波长处，而 HPTA 本身的最大吸收波长在 580～620nm 处，因此测定时必须用显色剂含量相同的空白溶液作参比。显色时，硫酸浓度 $c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$ 应控制在 28～29mol/L 范围内，浓度小于 24mol/L 时硼不显色，而浓度大于 29mol/L 时吸光度又略下降。在本方法条件下，HPTA 试剂的加入量以 0.75mg/30mL 为宜，即加入 5mL HPTA 溶液（0.015%）。大于此量，吸光度虽略有增加，但试剂空白的吸光度也增加，将给测量带来不便。

分析高温合金试样时，镍、铬等基体元素的含量较高，必须用同量镍、铬打底绘制校准曲线，以抵消其影响。铁（Ⅱ）的存在，对显色无影响，绘制校准曲线时，可不用钢样打底。高价锰、铬、钒干扰测定，使测定结果偏高，可加入硫酸亚铁铵还原，以消除其干扰。硝酸及其他氧化剂，如过氧化氢、过硫酸铵均能破坏试剂，使显色不能进行。氟会抑制硼的显色。少量磷酸及盐酸无干扰，大量磷酸会使显色略有抑制，可在绘制校准曲线时加入等量的磷酸以抵消其影响。

本方法适用于碳素钢、合金钢及高温合金中硼含量的测定，测定范围为 0.001%～0.05%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）HPTA 溶液（0.015%）：称取 0.015g HPTA 溶于 10mL 硫酸中，勤加搅拌，待全部溶解后，在不断搅拌下，加入 90mL 硫酸（1+1）。如果溶液发热，需进行冷却，然后移入干燥的优质玻璃瓶中储存。此溶液可保存 2 个月。

2）硫酸亚铁铵溶液（6%）：在 100mL 溶液中加 6 滴硫酸（1+1）。

（3）分析步骤

1）低合金钢试样（及硫酸能溶的试样）的分析步骤：称取 0.5000g 试样，置于石英锥形瓶中，加 20mL 硫酸（1+3），于微沸状态下加热至试样全部溶解，冷却，于 25mL 容量瓶中用水稀释至刻度，摇匀，将试液干滤，保留滤纸及残渣，用于酸不溶性硼的测定。

① 酸溶性硼：移取 5mL 滤液，置于干燥的 50mL 容量瓶中，准确加入 20mL 硫酸，摇匀，准确加入 5mL HPTA 溶液（0.015%），摇匀，于冷水中冷却，放置 1h 后，用 2cm 比色皿，在波长 600nm 处，以试剂空白为参比，测量吸光度。同时制作试剂空白。

如果试样中含有铬、镍，则试液会呈绿色，需另取 5mL 试液，加 20mL 硫酸、5mL 硫酸（1+1），冷却，以水为参比测定吸光度后，从试样的吸光度中将其减去。

② 酸不溶性硼：将上述滤纸及残渣用水洗净，置于铂坩埚内，于马弗炉内自低温升至 550℃灰化，冷却，加 1g 无水碳酸钠，加热熔融数分钟，冷却，滴入 2mL 硫酸（1+3），加 2mL 水，加热浸出熔块，移入 25mL 容量瓶中，以 15mL 硫酸（1+2）分数次洗涤坩埚，将洗液并入容量瓶中，加 3mL 硫酸亚铁铵溶液（6%），以水稀释至刻

度，摇匀。

移取5mL溶液，置于干燥的50mL容量瓶中，按酸溶性硼的操作步骤操作。试剂空白同样用滤纸灰化，碳酸钠熔融，浸出后分液显色。

2）高合金钢、高温合金试样的分析步骤：称取0.1000～0.5000g试样，置于石英锥形瓶中，加3～10mL盐酸，分数次加入3～10mL过氧化氢，使试样溶解后，加入5mL磷酸，加热至微冒烟0.5～2min，稍冷，加少量水溶解盐类，加5mL硫酸（1+1）、3mL硫酸亚铁铵溶液（6%），移入25mL容量瓶中，用水稀释至刻度。

移取5mL试液两份：一份按分析步骤①中酸溶性硼方法显色，以试剂空白为参比测量吸光度；另一份加20mL硫酸、5mL硫酸（1+1），冷却，以水为参比测量吸光度，从试样的吸光度中将其减去。

（4）校准曲线的绘制

1）低合金钢试样校准曲线的绘制：在一系列25mL容量瓶中，用10mL微量滴定管分别加入硼标准溶液（10μg/mL）0mL、0.5mL、1.0mL、2.0mL、…、9.5mL、10mL，各加15mL硫酸（1+2），以水稀释至刻度，摇匀，各吸出5mL溶液，分别置于干燥的50mL容量瓶中，以下按分析步骤操作，并绘制校准曲线。

2）高合金钢、高温合金试样校准曲线的绘制：称取与试样相同的不含硼的同类型标样或试样7份，按分析步骤溶解，加5mL磷酸冒烟后，加少量水溶解盐类，加5mL硫酸（1+1）及3mL硫酸亚铁铵溶液（6%），分别移入25mL容量瓶中，依次加入硼标准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、3mL、5mL、6mL、7mL、9mL，加水至刻度，摇匀，各取5mL溶液，分别置于干燥的50mL容量瓶中，以下按分析步骤操作，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）硫酸中空白值较高，而本方法硫酸用量大，可用工业用硫酸按姜黄素光度法中所述方法处理后使用。应注意的是同一批试验中不要用不同批号的硫酸，以免空白值不一致。建议使用大瓶装硫酸。

2）更换不同批号的HPTA试剂时，要重新绘制校准曲线。HPTA试剂溶于硫酸中呈绿色，酸度低时呈黄绿色，酸度高时呈深绿色。HPTA试剂的配制方法对硼的显色和空白值均有影响。试验证明，按本方法所配制的HPTA溶液，显色效果较好。

3）高温合金用硫磷酸冒烟容易析出沉淀，用磷酸冒烟不生成沉淀。高合金钢、高温合金中由于含有铌、钽、锆及钛等对氮有较大亲和力的合金元素，因此几乎不存在氮化硼，按本方法测得的为总硼量。但是，低合金钢即使用硫磷酸冒烟达2h，所测得的结果仍介于总硼与酸溶性硼之间。

4）硼含量在0.02～0.28μg/mL范围内符合比尔定律，上限以上略向浓度轴弯曲，可增加测试点，使校准曲线线形较为正确。有时因为HPTA试剂的批号不同而使线形略有变异，应引起注意。

5）试液中加入浓硫酸时会发热，在加入显色剂后于冷水中冷却，0.5h内尚不能达到最高吸光度，需放置1h后测定，色泽稳定。如果加入浓硫酸冷却后加显色剂，有

时会析出结晶沉淀物，使显色液浑浊。

3. 氢氧化钠分离-酸碱滴定法

（1）方法提要　试样经酸分解后，用氢氧化钠使硼与铁、镍、铬、钛及锰等元素分离后，试液先用酸或碱中和，然后加入甘露醇或甘油，形成硼有机络合酸，以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定，从而求得硼含量。

本方法适用于钢铁中硼含量的测定，测定范围大于0.2%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）酚酞指示剂：1%乙醇溶液。

2）氢氧化钠溶液［c(NaOH)＝0.1mol/L］：称取4g氢氧化钠溶于水中，加10～15mL氢氧化钡溶液（5%），摇匀，放置24h使溶液澄清，用虹吸管取出上部清液，保存于装有石灰管的聚乙烯瓶中。

标定：移取一定量的硼标准溶液（1mg/mL），置于烧杯中，加5mL硫酸（1＋5），用水稀释至150mL，加热煮沸5min，赶出二氧化碳，按分析步骤滴定。氢氧化钠标准溶液对硼的滴定度的计算公式为

$$f=\frac{1.0\times V_1}{V_2\times 1000}$$

式中　f——1mL氢氧化钠标准溶液相当的硼含量（g/mL）；

V_1——硼标准溶液的分取量（mL）；

V_2——氢氧化钠标准溶液用量（mL）；

1.0——硼标准溶液的质量浓度（mg/mL）。

（3）分析步骤　称取1.000g试样，置于250mL聚四氟乙烯烧杯中（随同做试剂空白），加15mL盐酸（1＋1），加热溶解，加3mL硝酸氧化，用水稀释至约50mL，加热至50～60℃，加少量亚硫酸钠［还原可能存在的铬（Ⅵ）、钒（Ⅴ）］，加12g氢氧化钠，立即用塑料棒搅拌至激烈反应停止，冷却至室温，于100mL容量瓶中用水稀释至刻度，摇匀，立即倒回原烧杯中，待沉淀下降后，用快速滤纸干滤。移取70mL滤液置于400mL烧杯中，加盐酸（1＋1）至刚果红试纸呈蓝色，并稍过量。如果溶液呈黄色，则说明有铬（Ⅵ）存在，可滴加亚硫酸钠溶液（10%）还原。加固体碳酸钙至过量，煮沸数分钟，使体积约为50mL，过滤，用少量水洗涤3次或4次（体积为70～80mL），加入2滴或3滴对硝基酚指示剂（0.2%），此时溶液呈黄色，用0.1mol/L盐酸中和至无色并过量4滴或5滴，用0.1mol/L氢氧化钠溶液滴至黄色（过滤时，有时因微量碳酸钙透滤，终点变化不很明显，应加盐酸过量使其溶解，再调节，则终点明显），加20mL甘油、2滴或3滴酚酞指示剂（1%），用0.1mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至红色。

（4）结果计算　硼质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{B})=\frac{f(V-V_0)}{m}\times 100\%$$

或

$$w(B) = \frac{c(V - V_0) \times \frac{10.81}{1000}}{m} \times 100\%$$

式中　f——氢氧化钠标准溶液对硼的滴定度（g/mL）；

c——氢氧化钠标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定试样时所用氢氧化钠标准溶液的体积（mL）；

V_0——空白试验时所用氢氧化钠标准溶液的体积（mL）；

10.81——硼的摩尔质量（g/mol）；

m——滴定时分取溶液相当于的称样量（g）。

（5）附注

1）由于硼酸是一种弱酸，不能直接滴定，但是它可与甘油、甘露醇、葡萄糖等多元醇反应生成一种络合酸，使酸性大大增加，因此可用碱滴定。

一般甘露醇的用量为每 10mL 滴定液加入 1.1g，甘油用量至 1∶4，可以得到明显的终点及较小的滴定误差。

2）溶样时，不宜用王水溶解，避免有黑色碳化物不溶，使硼的测定结果偏低。盐酸蒸发后可补加。

3）加碳酸钙至微酸性溶液中，煮沸 10min 驱除二氧化碳，并使硼与铁、铝等元素分离。

4）使用转化糖比甘油或甘露醇更为经济。其配制方法为：将 1kg 白糖溶于 650mL 水中，加 10mL 盐酸（1+10），在 80～90℃加热 2h，冷却。使用前，用氢氧化钠溶液中和（同分析步骤中的指示剂），加入量为每 10mL 滴定液加入 1.3mL。

二十、砷的测定

砷是钢中的五种有害元素之一，在钢中极易产生偏析。砷的存在，可增加钢的冷脆性，增加钢的焊接裂纹的敏感性。因此，应严格控制其含量，尤其是优质钢及高温合金。然而，砷具有耐蚀、抗氧化及提高钢的抗拉强度和有利于浇注等作用。

砷以固溶体及化合物的形式存在于钢中，且易溶解于酸中。

测定砷的方法有氧化还原滴定法及光度法，其中，以基于形成砷钼蓝络合物的光度法应用最为普遍。通常采用一些行之有效的分离手段，以消除干扰元素的影响及提高测定方法的检测下限。

1. 蒸馏分离-砷钼蓝光度法

（1）方法提要　试样经酸分解，在盐酸溶液中有硫酸联胺及溴化钾存在的情况下，可使砷形成三氯化砷蒸馏出来，将砷（Ⅲ）氧化为砷（Ⅴ），加入铂酸铵形成砷钼杂多酸，然后用硫酸联胺将其还原为砷钼蓝，以此进行光度法测定砷。

蒸馏法对分离常量及微量砷均有很好的效果，且对各种不同类型的试样有广泛的适用性。蒸馏时，需加入还原剂（如硫酸联胺），使砷还原为三价，加入适量的溴化物，有利于砷的还原。硫酸的存在对砷的蒸馏无妨碍，而硝酸及其他氧化剂都不允许存在。一般控制蒸馏温度至 110℃，即逐渐加热升温至蒸馏瓶中蒸出气体温度达 110℃

时，砷（Ⅲ）已完全蒸出。

在盐酸介质中形成砷钼杂多酸的适宜酸度为 c(HCl) = 0.2 ~ 0.5mol/L，用硫酸联胺还原所得砷钼蓝的最大吸收波长在 840nm 处，显色液稳定性很好，放置 24h 后吸光度无明显变化。还原必须在加热条件下进行，加热时间对钼蓝色泽强度无影响。

本方法适用于合金钢和高合金钢中砷含量的测定，测定范围为 0.002% ~ 0.05%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸-硝酸混合酸：将 150mL 盐酸、50mL 硝酸及 200mL 水混合。

2）钼酸铵溶液（0.5%）：必要时可过滤。

（3）分析步骤　称取 1.000g（砷质量分数为 0.002% ~ 0.005%）或 0.500g（砷质量分数为 0.005% ~ 0.01%）或 0.250g（砷质量分数为 0.01% ~ 0.02%）或 0.1000g（砷质量分数为 0.02% ~ 0.05%）试样，置于蒸馏砷的锥形瓶（见图 2-6）中，（并随带试剂空白一份），加 30mL 盐酸-硝酸混合酸、10mL 硫酸及 10mL 磷酸，加热至试样完全溶解，蒸发至冒白烟，冷却，加 0.5g 溴化钾、0.5g 硫酸联胺、30mL 盐酸（1 + 1），将蒸馏瓶塞好后加热进行蒸馏，将蒸出的三氯化砷吸收在盛有 20mL 水及 5mL 溴水的 100mL 试管中，将试管置于盛有冷水或冰水的烧杯中，使吸收液的温度不致太高。当蒸馏器温度计显示的温度达到 110℃时，砷的蒸馏即告完毕。在未停止加热前，先取下接收蒸馏液的试管，用水冲洗蒸馏器的馏出管。停止加热，移去蒸馏器，将试管中的溶液移入 200mL 烧杯中，煮沸，以除去多余的溴，并使溶液体积浓缩至约 40mL，冷却，移入 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

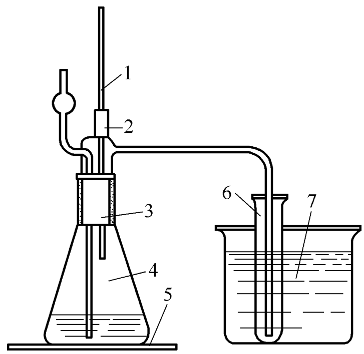


图 2-6　砷的蒸馏装置

1—120℃温度计　2、3—磨砂口
4—300mL 锥形瓶　5—热板
6—100mL 试管　7—冷却水

移取 10 ~ 20mL 试液及试剂空白溶液，分别置于 50mL 容量瓶中，加 1 滴甲基澄指示剂（0.1%），滴加氨水（1 + 1）至恰呈黄色，再滴加盐酸（1 + 9）至恰呈红色并过量 10mL，加约 40mL 水，准确加入 1mL 溴酸钾溶液（0.03%），在 50℃热水中放置片刻，待甲基橙的色泽消失，准确加入 5mL 钼酸铵溶液（0.5%），摇匀，再加 2mL 硫酸联胺溶液（0.1%），稀释至刻度，摇匀，在沸水浴中加热 10min，冷却，用 5cm 比色皿，以试剂空白溶液为参比，在波长 720nm 处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　在 6 只 50mL 容量瓶中，依次加入砷标准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL，各加盐酸（1 + 19）至 20mL，加 1 滴甲基橙指示剂，按分析步骤调节酸度、显色及测量（以不加砷标准溶液的溶液为参比），并绘制校准曲线。

（5）附注

1）在吸收液中加入溴水，目的在于将蒸出的三价砷氧化为五价，防止因蒸出溶液温度过高而导致三价砷损失。注意，在未取下盛吸收液的试管前不能停止加热，以防蒸出液倒吸。

2）盛吸收液的试管以及以后显色所用的玻璃器皿，必须保证未与磷酸（或磷酸盐）接触过，以免引起干扰。最好保留部分器皿专作分析砷用。

3）经过蒸馏分离后，磷、硅、碲的干扰完全消除。锑在此温度下也会有少部分随砷一起蒸出，但少量锑对砷显色无影响。含锑高的试样，蒸馏温度应控制在不超过107℃。

4）在对蒸出的溶液进行浓缩蒸发时，应注意加热温度不宜太高，烧杯要用表面皿盖好，避免与还原性气体接触，不要使体积蒸缩至10mL以下。如果试样中砷含量很低，必须用全部蒸发溶液显色，则可用较低温度使溶液体积浓缩至近10mL，然后移入容量瓶中进行显色。

5）显色过程中所用试剂均需按本方法中规定的浓度配制，并按规定数量加入，否则会影响测定的再现性。

2. 砷锑钼蓝光度法

（1）方法提要　试样经稀酸分解，在酸性介质中砷（Ⅴ）与钼酸铵、锑盐形成一种多元的砷锑钼杂多酸，用抗坏血酸还原为砷锑钼蓝，以此进行光度法测定砷。

显然在这种测定条件下，磷也同样生成磷锑钼蓝，干扰砷的测定。但是可以利用硫代硫酸钠还原掩蔽砷（Ⅴ），破坏砷锑钼蓝，而磷不被掩蔽，以此作参比溶液而消除磷的干扰，同时也为砷、磷联测提供条件。

其他常见元素不干扰测定。

本方法适用于钢铁中磷含量及生铁中砷含量的测定。其中，磷含量的测定范围为大于0.005%（质量分数），砷含量的测定范围为0.01%~0.20%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）碱性钼酸铵溶（0.5%）：在1000mL溶液中，加40g氢氧化钠、5g钼酸铵，溶解后储于塑料瓶中。

2）硫代硫酸钠溶液（10%）：含0.5%的碳酸钠作为稳定剂。

（3）分析步骤　称取0.2500g试样，置于150mL锥形瓶中，加25mL硝酸（1+5），加热溶解，加5mL过硫酸铵溶液（10%），煮沸，若有二氧化锰沉淀出现，可滴加亚硝酸钠溶液（2%）还原，煮沸1min，冷却，于容量瓶中稀释至100mL（生铁试样可干滤）。

移取10mL试样两份，分别置于25mL容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加2mL碱性钼酸铵溶液（0.5%）、10mL抗坏血酸溶液（1%）、2滴酒石酸锑钾溶液（1%），用水稀释至刻度。

参比溶液：加2滴硫代硫酸钠溶液（10%），放置1min后，按显色溶液操作。

放置5min后，用2cm或3cm比色皿，在波长690nm处，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取0.250g已知砷含量低的钢样，按分析步骤溶解，稀释

至100mL，移取10mL数份，第一份作参比溶液，滴加2滴硫代硫酸钠溶液（10%），其余几份依次加入砷标准溶液（5μg/mL）0.5mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL（分别相当于试样中砷的质量分数为0.01%、0.02%、0.04%、0.06%、0.08%、0.10%），以下按分析步骤显色、测量，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）当分析出铁试样中砷的质量分数超过0.1%时，应适当少称取试样，使最后分取液10mL中的砷含量小于30μg为宜。

2）2滴硫代硫酸钠溶液（10%）可掩蔽约100μg砷，而对磷无任何影响。但试剂的加入顺序对掩蔽效果将具有决定性的影响，只有依照试液→硫代硫酸钠→钼酸铵→抗坏血酸→酒石酸锑钾的次序加各种试剂，才可完全掩蔽砷。

3）锑盐的加入量对显色速度略有影响，当锑含量小于0.3mg时，显色速度缓慢，但含量大于1mg则不适宜，因为易使溶液浑浊。

4）用锑钼蓝光度法测定砷比用铋钼蓝法具有灵敏度较高及受酸度的影响小的优越性。

5）本方法分析钢铁试样时，测量下限可达0.005%（质量分数），而分析生铁试样时，只能达到0.01%（质量分数）。因为生铁中磷含量较高，参比溶液的色泽太深，所以对称样量应有所控制。

6）用本方法还可进行磷的测定，即多取一份试液，除不加钼酸铵溶液外，其余按分析步骤中的参比溶液操作。以不加钼酸铵的溶液为参比，测量上述参比溶液的吸光度，即可从磷的校准曲线中求出试样的磷含量。

二十一、镁的测定

通常，镁多由冶炼过程中的炉渣、炉衬及原材料引入钢中。但在一些球墨铸铁中，则有意加入一定量的镁，以起球化剂的作用。此外，微量镁在某些钢中还起着十分微妙的作用。

镁的测定方法主要有用于高含量测定的磷酸铵镁重量法，EDTA滴定法，以及用于微量镁测定的光度法。目前，钢铁分析中应用较多的有偶氮氯膦Ⅰ光度法、铬黑T光度法、铬变酸2R，二甲苯胺蓝Ⅱ光度法。

在此介绍偶氮氯膦Ⅰ光度法。

（1）方法提要　试样用酸分解后，用三乙醇胺、1,10-二氮菲及EGTA-Pb联合掩蔽消除铁、镍、钴及稀土等离子的干扰，在pH＝10±0.3的介质中，镁（Ⅱ）与偶氮氯膦Ⅰ形成1∶1的紫红色络合物，以此进行光度法测定镁。

铁的干扰可用三乙醇胺掩蔽，但随着铁含量的增加，灵敏度有所下降。铁含量超过15mg时，褪色参比的色泽不稳定而导致显色液的吸光度不稳定。因此，本方法应控制铁含量在12.5mg以下。

铝、钛、锡、锆等多价金属离子，均可用三乙醇胺掩蔽，锰、锌、镍、钴等可用1,10-二氮菲掩蔽。某些球墨铸铁中铜的质量分数可高达1%以上，单用1,10-二氮菲不能掩蔽完全，而加入少量的四乙烯五胺便可以全部掩蔽，其允许存在量高达200μg。

碱土元素和稀土元素均能与试剂反应，加入少量的 EGTA-Pb 溶液可有效地掩蔽它们。1mL EGTA-Pb 溶液（0.005mol/L）能将 50μg 的碱土元素掩蔽。EGTA-Pb 不仅能有效地掩蔽碱土元素和稀土元素，而且能降低试剂空白值。被置换出来的少量铅（Ⅱ），当有三乙醇胺存在时，不干扰测定。

本方法适用于钢及球墨铸铁中镁含量的测定，测定范围为 0.02%～0.10%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）混合酸：60mL 高氯酸、30mL 水、10mL 硝酸及 1mL 氢氟酸混合后，储于塑料瓶中。

2）1,10-二氮菲溶液（1%）：称取 1g 1,10-二氮菲溶于 30mL 乙醇中，加 1mL 四乙烯五胺（如果试样中铜的质量分数小于 0.4%，可不加），用水稀释至 100mL。

3）缓冲溶液：称取 25g 硼砂及 5g 氢氧化钠，用水溶解后，稀释至 1000mL。

4）EGTA-Pb 溶液（0.005mol/L）：称取 1.9g EGTA（乙二醇二乙醚二胺四乙酸），加 200mL 水，加热并滴加氢氧化钠溶液（10%）至中性，另取 1.53g 氯化铅，加约 300mL 水，加热溶解，将两溶液合并，调至中性，用水稀释至 1000mL。

（3）分析步骤　称取 0.2500g 试样，置于 150mL 锥形瓶中，加 30mL 混合酸，加热溶解并蒸发至冒白烟，冷却，加约 20mL 水，加热溶解盐类，滴加过氧化氢氧化，煮沸分解剩余的过氧化氢，冷却，于 100mL 容量瓶中用水稀释至刻度，干滤。另取不含镁的铸铁试样，按同样步骤制作试剂空白液。

分别移取 5mL 试液（即滤液）及试剂空白液，各置于 25mL 容量瓶中，加 5mL 三乙醇胺（1+1）、2mL 1,10-二氮菲溶液（1%）、2mL EGTA-Pb 溶液、5mL 缓冲溶液，准确加入 2.5mL 偶氮氯磷Ⅰ溶液（0.025%），用水稀释至刻度，摇匀。

放置 10min，将显色液倒入 3cm 比色皿中，在余液中加 3 滴 EDTA 溶液（5%），摇匀褪色后作参比液，在波长 575nm 处测量吸光度，减去试剂空白的吸光度后，从校准曲线上查得镁含量。

（4）校准曲线的绘制　称取不含镁的标样（或试样），按分析步骤处理，从中分取 5mL 试液 5 份，分别置于 25mL 容量瓶中，加入镁标准溶液（10μg/mL）0mL、0.1mL、0.3mL、0.9mL、1.3mL，加 5mL 三乙醇胺（1+1），以下按分析步骤操作。以不加镁标准溶液的试液为参比，以吸光度对镁含量绘制校准曲线。

也可用相应的标准试样按分析步骤操作。

（5）附注

1）也可以用硝酸、硫酸混合酸溶解试样，但必须保证将铁氧化为铁（Ⅲ），否则铁不能被三乙醇胺掩蔽。

2）在 25mL 体积内，偶氮氯磷Ⅰ溶液（0.025%）的适宜用量为 2.5mL，多于 4mL 或少于 2mL，络合物的吸光度均有所下降。

3）铬（Ⅲ）的质量分数小于 0.3% 时，其干扰可以不考虑。当铬含量增加时，将使显色速度降低。因此，当分析铬的质量分数大于 0.3% 的球墨铸铁时，显色后应放

置 10min。

4）本方法操作简单、方便、快速，吸光度可稳定 30min 以上。

二十二、氮的测定

气体对钢的质量影响很大，在大多数情况下，气体的存在可使钢发脆并出现裂缝，降低耐蚀性。但在某些情况下，如铬锰钢、镍铬钢中加入少量氮，将起加入合金元素的作用。某些钢经过渗氮处理，可增加其表面硬度和耐磨性，也可改善其耐蚀性能。

钢中的氮，主要以氮化物（如 Fe_4N、CrN、Mo_2N_2、VN 等）的形式存在，只有极少一部分成为固溶体。氮在钢中的质量分数最低可至 0.001%，最高可达 0.6%。

各种氮化物的溶解特性很不一致。钢中的一般氮化物都能溶于酸，酸不溶性氮化物的含量很低，因此无需经硫酸冒烟处理。如果试样中含钛、铌、锆、钼、硼、钒等元素，则必须用高氯酸或硫酸冒烟处理，或采用硫酸-硫酸钾湿法熔融处理，才能完全分解。

钢中氮的测定，一般采用蒸馏法使氮与共存元素分离，然后用酸碱滴定法、靛酚蓝光度法或纳氏试剂光度法进行测定。

1. *蒸馏-酸碱滴定法*

（1）方法提要　用盐酸、过氧化氢溶解试样，并用氢氧化钠使试液成为碱性，以水蒸气蒸馏，蒸出的氨用硼酸溶液吸收，用氨基磺酸标准溶液滴定，用甲基红-次甲基蓝作指示剂，根据氨基磺酸标准溶液的消耗量求得试样中氮的含量。

本方法适用于钢中氮含量的测定，测定范围大于 0.01%（质量分数）。

（2）主要试剂及仪器

1）氢氧化钠溶液（50%）：制成溶液后，加几片锌片，煮沸 10min，以除去 NO_3^- 或 NO_2，取出锌片，冷却，过滤后使用。

2）甲基红-次甲基蓝混合指示剂：称取 0.125g 甲基红及 0.083g 次甲基蓝，溶于 100mL 乙醇中。

3）氨基磺酸标准溶液：称取 0.6932g 氨基磺酸（基准试剂）溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此标准溶液 1mL 相当于 0.00010g 氮。

4）蒸馏器，如图 2-7 所示。

（3）分析步骤　称取 0.5000～5.000g 试样，置于 500mL 锥形瓶中，加 30mL 盐酸，分次加入 4～5mL 过氧化氢，使试样溶解完全，加约 10mL 水，煮沸 30～40s 至无小气泡，分解过氧化氢，冷却，用水吹洗瓶壁。

从漏斗中向蒸馏烧瓶中加入 55mL 氢氧化钠溶液（50%）向吸收瓶中加 20mL 硼酸溶液（0.1%），将冷凝管的顶端插入吸收液中，然后从漏斗中缓慢加入试液，用少量水洗净锥形瓶及漏斗，加水使蒸馏瓶中的溶液体积约为 250mL，关闭活塞 1 和 2，从水蒸气发生烧瓶送入蒸汽，进行蒸汽蒸馏，待吸收瓶中总体积达到约 120mL 时，将吸收瓶降低，使液面离开冷凝管端，继续蒸馏 30s 洗净冷凝管内壁，冷凝管顶端外壁用水洗后，取出吸收瓶，打开活塞 2，使废液排走。

加 3 滴甲基红-次甲基蓝混合指示剂于接收瓶中，用氨基磺酸标准溶液滴定，至溶

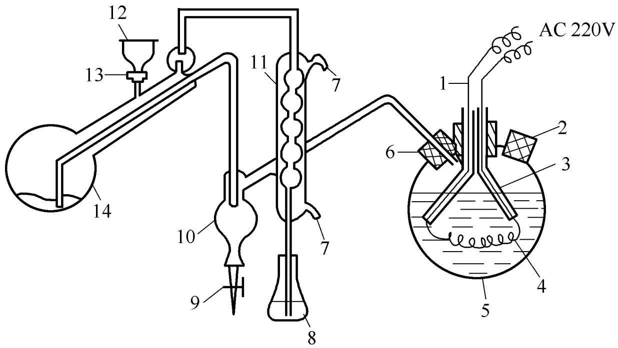


图 2-7　水蒸气蒸馏装置

1—导线　2—加水口　3—玻璃套管　4—电阻丝　5—蒸汽发生瓶
6—水蒸气出口　7—冷却水出入口　8—吸收瓶　9—(废液出口) 活塞 1
10—缓冲瓶　11—冷凝管　12—漏斗　13—活塞 2　14—蒸馏瓶

液由亮绿色变为红色为终点。

不称试样，按上述操作做空白试验。

（4）结果计算　试样中氮的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{N}) = \frac{(V - V_0)f}{m} \times 100\%$$

式中　f——1mL 氨基磺酸标准溶液相当于氮的量（g/mL）；

V——滴定试样所消耗的氨基磺酸标准溶液的体积（mL）；

V_0——空白试验时所消耗的氨基磺酸标准溶液的体积（mL）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）不同钢种应采用不同的酸溶解：铬锰钢、高铬钢可用 25mL 硫酸（1 + 4）溶解，加 1 ~ 2mL 过氧化氢氧化；含钼、铜的不锈钢，可用 5mL 盐酸、1mL 氢氟酸及 20mL 高氯酸（1 + 1）溶解；有稳定氧化物存在的试样，可用 20mL 硫酸（1 + 1）溶解。当试样不溶时，可加 2g 硫酸钾、0.5g 硫酸铜冒硫酸烟（即湿法熔融）。

2）加入的过氧化氢除溶解试样外，还将铁（Ⅱ）氧化为铁（Ⅲ），因为铁（Ⅱ）存在能使氢氧化钠中的 NO_3^- 还原为 NH_4^+ 而被蒸出。在测定试剂空白时，由于没有铁（Ⅱ），不能将 NO_3^- 蒸出，因而与测定试样实际条件不一致。

3）所用蒸馏水应为中性及不含氨或氮化合物。测定时，必须在不含氮化物的场所进行，最好不要与一般化学分析在同一室内操作，避免氨和氮化物沾污试液，造成测定结果偏差。

4）加氢氧化钠溶液的量视溶样的酸而定，除中和溶样的酸外，再过量 8g 以上即可。

5）将试液加入蒸馏瓶时要缓慢，否则碱与试液作用剧烈，会将试液从漏斗中

冲出。

6）对于新的蒸馏装置或没有连续使用的装置，冷凝管不要通水，先通水蒸气2~3h将其洗净。

7）也可以用盐酸标准溶液代替氨基磺酸标准溶液进行滴定。

2. 蒸馏-纳氏试剂光度法

（1）方法提要　试样经酸分解，用氢氧化钠使氮分解而形成铵盐，用水蒸气蒸馏分离氮，用纳氏试剂显色，光度法测定。

本方法适用于合金钢及高合金钢中氮含量的测定，测定范围为0.002%~0.010%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硫酸$\left[c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=0.01mol/L\right]$：在70mL水中加2滴硫酸（1+4）。

2）纳氏试剂：称取25g碘化钾，加约150mL水溶解，加9g氯化汞，搅拌使棕红色沉淀溶解，然后加饱和氯化汞溶液（6.5%）至有棕色沉淀产生，加200mL氢氧化钠溶液（30%），此时沉淀又溶解，最后加饱和氯化汞溶液至有少量沉淀产生。用水稀至500mL，储于棕色瓶中，于暗处保存。配好后至少放置2天，取上层清液使用。

（3）分析步骤　称取0.500~2.000g试样，溶解、蒸馏操作同酸碱滴定法，但吸收瓶不是用于盛硼酸而是用于盛10mL硫酸溶液（0.01mol/L）的100mL容量瓶。待收集蒸馏液达80~90mL时，蒸馏结束，取下容量瓶，用吸管加2mL纳氏试剂，用水稀释至刻度，放置10~20min，用1cm比色皿，在430nm波长处，用与分析试样相同步骤制作的试剂空白作参比测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　移取氮标准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、2mL、…、9mL，分别置于预先盛有10mL硫酸（0.01mol/L）的100mL容量瓶中，加80mL水，用吸管加2mL纳氏试剂，用水稀释至刻度，摇匀，放置10~20min，按分析步骤测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）本方法所用水以及注意要点同酸碱滴定法。

2）氮含量高时，可减少称样量。

二十三、铁的测定

铁是钢铁及铁合金的基体元素，是高温合金中的合金元素或残余元素。铁通常以化合物和固溶体的形式存在于钢铁及合金中。

铁易溶于各种稀酸中，但是又易被浓硝酸及浓硫酸钝化而不再被溶解。当铁溶解于稀硫酸或盐酸时，或在盐酸中煮沸，都易生成铁（Ⅱ），当有氧化剂（如过氧化氢、硝酸等）时，形成铁（Ⅲ）。在盐酸溶液中，铁（Ⅲ）呈黄色，铁（Ⅱ）为无色。

测定铁的方法主要有重铬酸钾滴定法、硫氰酸盐光度法、1,10-二氮菲光度法、磺基水杨酸光度法、EDTA-H_2O_2光度法等。

1. 重铬酸钾滴定法

（1）方法提要　试样经盐酸分解，在盐酸介质中，用氯化亚锡将大部分铁还原为

铁（Ⅱ），然后以钨酸钠作指示剂，用三氯化钛将铁完全还原至钨蓝出现，再用重铬酸钾氧化过量的三氯化钛，在硫磷混合酸介质中，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定。

本方法适用于纯铁粉、纯铁及高温合金、精密合金、镍锰铁触媒合金中铁含量的测定，测定范围为5%～100%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）氯化亚锡溶液（5%）：称取5g氯化亚锡溶于10mL盐酸中，用水稀释至100mL，加入数粒金属锡。

2）钨酸钠溶液（5%）：含5%磷酸。

3）三氯化钛溶液：取市售三氯化钛溶液（15%），用盐酸（5+95）稀释20倍，加数粒纯锌粒。

4）硫磷混合酸：将150mL硫酸缓慢倒入700mL水中，冷却后加150mL磷酸。

5）重铬酸钾标准溶液［$c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)=0.02000mol/L$ 或 $0.05000mol/L$］：用基准试剂以直接法配制。

（3）分析步骤　称取0.1000～0.5000g试样（随同试样做试剂空白），置于400mL烧杯中，加30mL盐酸（1+1），分次加入10～15mL过氧化氢，低温加热溶解，煮沸以分解过氧化氢，用少量水吹洗杯壁，趁热滴加氯化亚锡溶液（15%）至试液呈浅黄色，加入20滴钨酸钠溶液（5%），滴加三氯化钛溶液至出现稳定的蓝色，冷却（30℃左右为宜）。如果此时蓝色褪去，再加三氯化钛至蓝色，然后加10mL硫磷混合酸，在不断搅拌下滴加重铬酸钾溶液（0.02mol/L）至试液变为浅蓝色，加水120～150mL并搅拌使蓝色褪尽（若蓝色较深，则应再用重铬酸钾溶液滴至无色），加4滴或5滴二苯胺磺酸钠指示剂，用重铬酸钾标准溶液（根据不同含量选用不同浓度的标准溶液）滴定至蓝紫色，以0.5～1min内不褪色为终点。

（4）结果计算　试样中铁的质量分数的计算公式为

$$w(Fe)=\frac{c(V-V_0)\times\frac{55.85}{1000}}{m}\times100\%$$

式中　c——重铬酸钾标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定试液所消耗重铬酸钾标准溶液的体积（mL）；

V_0——空白试验所消耗重铬酸钾标准溶液的体积（mL）；

55.85——铁的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）应用三氯化钛进一步还原铁，既可避免使用剧毒的氯化汞，又可提高将铁（Ⅲ）还原为铁（Ⅱ）的灵敏度。对于某些含铬、镍、钴等呈色离子的试液，直接用氯化亚锡还原不易观察终点，而用三氯化钛效果会有明显改善。

2）纯铁试样可直接用盐酸溶解。高硅试样可加2滴氢氟酸助溶，但不宜过多，否则会影响终点。

3）还原完成后应尽快滴定，不宜久置。

4）对于高温合金、精密合金等铁含量不高而成分较复杂的试样，可先用氢氧化物沉淀分离后再还原滴定。其方法是：按分析步骤溶解试样后，加150mL高氯酸，蒸发至冒白烟，稍冷，加约150mL热盐酸（5+95）溶解盐类，加热至60~70℃，在不断搅拌下滴加氨水至出现氢氧化物溶解比较缓慢，再一次迅速地加15~20mL氨水，不断搅拌，加热煮沸5min，趁热用快速滤纸过滤，用热的氨水（5+95）洗涤烧杯及沉淀，再用热水洗涤1次或2次。用35mL热盐酸（1+3）分4次或5次将沉淀溶于原烧杯中，用热水洗涤滤纸8~10次（如果试样中钨、铜含量高，可进行二次分离），以下按分析步骤进行操作。

5）钒严重干扰测定。如果试样中钒的质量分数在0.1%以上，应以氢氧化钠溶液进行分离。将盐酸（1+3）溶解氢氧化铁的溶液和洗液用水稀释至200mL，加热至60~70℃，不断搅拌，缓慢滴加氢氧化钠溶液（20%），待生成的氢氧化铁溶解变慢后，再一次加5mL氢氧化钠溶液（20%），煮沸5min，取下，趁热用快速滤纸过滤，用氢氧化钠溶液（1%）洗净烧杯，并洗涤滤纸3次或4次，再用热水洗3次或4次，用35mL热盐酸（1+3）分4次或5次将沉淀溶于原烧杯中，用热水洗涤滤纸8~10次，以下按分析步骤进行操作。

2. 1,10-二氮菲光度法

（1）方法提要　试样经酸溶解后，用高氯酸冒烟氧化铬，用氨水沉淀铁，使其与铬、镍等元素分离。在微酸性溶液中，用抗坏血酸将铁还原为铁（Ⅱ）后，与1,10-二氮菲形成橙红色络合物，以此进行光度法测定铁。

本方法适用于高温合金、精密合金中铁含量的测定，测定范围为0.05%~2.0%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）抗坏血酸溶液（5%）：用时现配。

2）1,10-二氮菲溶液（0.25%）：称取0.5g 1,10-二氮菲，溶于5mL乙醇中，用水稀释至200mL。

（3）分析步骤　称取0.1000~0.2000试样（随同试样做试剂空白），置于250mL烧杯中，加5mL盐酸、1mL硝酸，微热至试样完全溶解，加5mL高氯酸，加热冒烟，稍冷，加150mL热盐酸（5+95），溶解可溶性盐类，加热至60~70℃，在不断搅拌下滴加氨水至刚出现氢氧化物沉淀，再一次迅速地加15mL氨水，保温5min，趁热用快速滤纸过滤，用热氨水（5+95）洗涤烧杯及沉淀，再用热水洗1次或2次。

用20mL热盐酸（1+1），分3~5次将氢氧化铁溶于原烧杯中，用热水洗涤滤纸8~10次，冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度。

移取10~50mL试液，置于100mL容量瓶中，加3mL柠檬酸铵溶液（30%），用氨水（1+1）和盐酸（1+1）调节溶液至pH=3~5（刚果红试纸呈红色），加5mL抗坏

血酸溶液（5%）、10mL 1,10-二氮菲溶液（0.25%），用水稀释至刻度，摇匀。

放置10min后，用2cm比色皿，在波长500nm处，以试剂空白为参比，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　移取铁标准溶液（20μg/mL）0mL、4mL、8mL、12mL、16mL，分别置于100mL容量瓶中，加3mL柠檬酸铵溶液（30%），以下按分析步骤进行操作，并绘制校准曲线。

二十四、系统快速分析方法

所谓“系统快速分析方法”，就是用一种试样处理方法制取试液（俗称母液），然后根据不同方法及各元素的存在量，分取一定的试液，分别测定各组分的分析方法。采用系统快速分析方法，一方面可使操作过程简化，节约试剂及时间，另一方面又能确保分析的准确度，是一种适合我国中小型企业采用的“多、快、好、省”的分析方法。

笔者参考同行的先进经验，并结合自己多年的工作实践，在此介绍其中较为成熟、系统、简便、可靠的分析方法。值得注意的是，由于方法的限制或元素本身性质，某些元素不能采用系统快速分析方法，只能单独称样后测定。此外，系统快速分析方法中所列的各种试剂浓度、配制及储存方法，可参照以上各元素的分析方法。

1. 碳素钢系统快速分析方法

（1）试液的制备　称取0.500g试样，加40mL硫酸（5+95）溶解，加4mL硝酸（3+5）氧化，煮沸，冷却，用水稀释至50mL。

（2）分析方法

1）硅的测定：移取2mL试液，加1mL硫酸（5+95）、32mL水、5mL钼酸铵溶液（5%），放置10min，加10mL草酸溶液（5%）、5mL硫酸亚铁铵溶液（6%），在波长660nm处，以1cm比色皿，测量吸光度。

2）锰的测定：移取5mL试液，加20mL定锰混合酸、5mL高硫酸铵溶液（15%），煮沸1~2min，冷却，稀释至50mL，将溶液倒入2cm比色皿中，于剩余溶液中加1滴或2滴亚硝酸钠溶液（5%），以褪去锰的色泽作为参比，在波长530nm处测量吸光度。

3）铬的测定：移取10mL锰的显色溶液，加4mL磷酸（1+1），加水约25mL、尿素溶液（10%）5mL，滴加亚硝酸钠溶液（0.3%），使红色褪去，加2mL二苯卡巴肼溶液（0.5%），用水稀释至50mL，在波长540nm处，以1~3cm比色皿测量吸光度。

4）钼的测定：移取5mL试液，加45mL钼混合显色液，在波长500nm处，以1~3cm比色皿测量吸光度。

5）镍的测定：移取2mL试液，加水约20mL、柠檬酸铵溶液（50%）5mL、碘溶液（0.1mol/L）2.5mL、氨性丁二酮肟溶液（0.1%）10mL，用水稀释至50mL，在波长530nm处，用1~3cm比色皿测量吸光度。

6）钒的测定：移取2mL试液，加20mL硫酸（1+1），滴加高锰酸钾溶液（0.3%）至呈微红色，加5mL尿素溶液（10%），滴加亚硝酸钠溶液（0.3%）使红色褪去，加1mL亚砷酸钠溶液（0.3%），再加1滴亚硝酸钠溶液（0.3%），加15mL磷

酸（1+1），用水稀释至50mL，加1.0mL二苯胺磺酸钠溶液（0.05%），将溶液倒入2cm或3cm比色皿中，于剩余溶液中加1滴硫酸亚铁铵溶液（6%）作为参比，在波长530nm处测量吸光度。

7）铜的测定：移取2mL试液，加2mL柠檬酸铵溶液（50%），加约20mL水，加1滴中性红指示剂，用氨水（1+1）调节溶液恰呈黄色，并过量4滴或5滴，加10mL双环己酮草酰双腙溶液（0.1%），用水稀释至50mL，在波长600nm处，用1~3cm比色皿测量吸光度。

2. 生铁系统快速分析方法

（1）试液的制备　称取0.5000g试样，加85mL硫硝混合酸（将50mL硫酸、8mL硝酸加入水中，并稀释至1000mL）及4mL过硫酸铵溶液（30%），加热溶解，再加4mL过硫酸铵溶液，煮沸2~3min，滴加亚硝酸钠溶液（0.3%）还原析出的二氧化锰，煮沸0.5~1min，冷却，稀释至100mL。

（2）分析方法

1）硅的测定：移取2mL试液，加1mL硫硝混合酸、32mL水、5mL钼酸铵溶液（5%），放置10min，加10mL草酸溶液（5%）、5mL硫酸亚铁铵溶液（6%），在波长660nm处，用0.5cm或1cm比色皿测量吸光度。

2）磷的测定

① 钒黄法：移取20mL试液，加3mL钒酸铵溶液（0.25%）、6mL钼酸铵溶液（5%），另取20mL试液，加9mL水作参比溶液，在波长420nm处，用1cm或2cm比色皿测量吸光度。

② 钼蓝法：移取10mL试液，加1mL硝酸、1mL亚硫酸钠溶液（10%），煮沸30~40s，驱除氧化氮，立即加5mL钼酸铵溶液（5%），摇匀，倾入20mL氟化钠-氯化亚锡溶液，用流水冷却，稀释至50mL或100mL，在波长660nm处，用2cm比色皿测量吸光度。

③ 锰的测定：移取10mL试液，加20mL定锰混合酸、5mL过硫酸铵溶液（15%），煮沸1~2min，冷却，稀释至50mL，在波长530nm处，用2cm比色皿测量吸光度。

④ 铬的测定：移取10mL锰的显色溶液，加4mL磷酸（1+1），加水约25mL、尿素溶液（10%）5mL，滴加亚硝酸钠溶液（0.3%）还原高锰酸，加2mL二苯卡巴肼溶液（0.5%），用水稀释至50mL，在波长540nm处，用1~3cm比色皿测量吸光度。

⑤ 镍的测定：移取5mL试液，加水约20mL，柠檬酸铵溶液（50%）5mL、碘溶液（0.1mol/L）2.5mL、丁二酮肟氨性溶液（0.1%）10mL，用水稀释至50mL，在波长530nm处，用1~3cm比色皿测量吸光度。

⑥ 钼的测定：移取10mL试液，加40mL钼混合显色液，在波长500nm处，用1~3cm比色皿测量吸光度。

⑦ 铜的测定：移取5mL试液，加2mL柠檬酸铵溶液（50%）、20mL水，加1滴中性红指示剂，用氨水（1+1）调至溶液呈黄色，并过量4滴或5滴，加10mL双环己酮草酰双腙溶液（0.1%），稀释至50mL，在波长600nm处，用1~3cm比色皿测量吸

光度。

⑧ 钒的测定：移取10mL试液，加10mL硫酸（1+1）、4滴或5滴亚硫酸钠溶液（10%），煮沸，冷却，再加10mL硫酸（1+1），滴加高锰酸钾溶液（0.3%）至溶液呈微红色，加0.5g尿素，放置1min，滴加亚硝酸钠溶液（0.3%）至红色褪去，加2mL亚砷酸钠溶液（0.1mol/L），再加1滴亚硝酸溶液、8mL磷酸，稀释至50mL，加1.0mL二苯胺磺酸钠溶液（0.05%），将溶液倒入2cm或3cm比色皿中，于剩余溶液中加1滴硫酸亚铁铵溶液（6%）作为参比溶液，在波长530nm处测量吸光度。

3. 合金钢（不含钨）系统快速分析方法

（1）试液的制备　称取0.5000g试样，加5mL王水，加热溶解，加5mL高氯酸，蒸发至冒白烟，冷却，稀释至50mL。

（2）分析方法

1）磷的测定：移取10mL试液，加1mL硝酸、2mL亚硫酸钠溶液（10%），煮沸30~40s，立即加5mL钼酸铵溶液（5%），摇匀，倾入20mL氟化钠-氯化亚锡溶液，用流水冷却，稀释至50mL，在波长660nm处，用2cm比色皿测量吸光度。

2）锰的测定：移取5mL试液，加20mL定锰混合酸、5mL过硫酸铵溶液（15%），煮沸1min，冷却，稀释至50mL，将溶液倒入2cm比色皿中，于剩余溶液中加1滴或2滴亚硝酸钠溶液（1%）作为参比溶液，在波长530nm处测量吸光度。

3）镍的测定

① 镍质量分数小于2%试样的测定：移取2mL试液，加水约20mL、柠檬酸铵溶液（50%）5mL、碘溶液（0.1mol/L）2.5mL、丁二酮肟溶液（0.1%）10mL，用水稀释至50mL，另取2mL试液，加水约20mL、柠檬酸铵溶液5mL、碘溶液2.5mL、氨水（1+1）10mL，用水稀释至50mL作为参比溶液，在波长530nm处，用1cm比色皿测量吸光度。

② 镍质量分数大于2%的试样的测定：移取5mL试液，置于容量瓶中，稀释至50mL，移取此溶液10mL两份，一份加水约50mL、柠檬酸铵溶液（50%）10mL、碘溶液（0.1mol/L）5mL、丁二酮肟溶液（0.1%）20mL，用水稀释至100mL，另一份加水约50mL、柠檬酸铵溶液10mL、碘溶液5mL、氨水（1+1）20mL，用水稀释至100mL作为参比溶液，在波长530nm处，用1cm比色皿测量吸光度。

4）钒的测定：移取2mL试液，加10mL硫酸（1+1）、1mL亚硫酸钠溶液（10%）、0.5g尿素，滴加高锰酸钾溶液（0.3%）至溶液呈微红色，放置1min，滴加亚硝酸钠溶液（0.3%）至红色褪去，加2mL亚砷酸钠溶液（0.1mol/L），再加1滴或2滴亚硝酸钠溶液（0.3%），加8mL磷酸，用水稀释至50mL，加1mL二苯胺磺酸钠溶液（0.05%），将溶液倒入1~3cm比色皿中，于剩余溶液中加1滴硫酸亚铁铵溶液（6%）作为参比溶液，在波长530nm处测量吸光度。

5）钼的测定：移取5mL试液，加45mL钼混合显色液，在波长500nm处，用1cm比色皿测量吸光度。

6）铜的测定：移取2mL试液，加2mL柠檬酸铵溶液（50%），加水约20mL、中

性红指示剂2滴，用氨水（1+1）调至溶液呈黄色并过量4滴或5滴，加10mL双环己酮草酰双腙溶液（0.1%），用水稀释至50mL，在波长600nm处，用1~3比色皿测量吸光度。

7）钛的测定：移取2mL试液，加25mL草酸-硫酸溶液，加水约15mL［高铬试样需滴加5~10滴亚硫酸钠溶液（1%）还原铬］，加5.0mL变色酸溶液（3%），用水稀释至50mL，将显色液倒入2cm或3cm比色皿中，于剩余溶液中加2滴或3滴氟化钠溶液（35%），使钛色泽褪去，以此作为参比溶液，在波长490nm处测量吸光度。

4. 含钨合金钢、高温合金系统快速分析方法

（1）试液的制备　称取0.5000g（钨钢）或0.1000g（高速工具钢）试样，加20mL硫磷混合酸溶解，加硝酸氧化，蒸发至冒白烟，冷却，稀释至50mL。

（2）分析方法

1）钨的测定：移取5mL试液，加40mL氯化亚锡溶液（0.5%）、4mL硫氰酸钠溶液（20%）、1mL三氯化钛溶液（1%），用氯化亚锡溶液稀释至50mL，另取5mL试液，用氯化亚锡溶液稀释至50mL作为参比溶液，在波长420nm或450nm处，用1~5cm比色皿测量吸光度。

2）锰的测定：移取5mL试液，加20mL定锰混合酸、5~10mL过硫酸铵溶液（15%），煮沸2min，稀释至50mL，将溶液倒入2cm比色皿中，于剩余溶液中加1滴或2滴亚硝酸钠溶液（1%）作为参比溶液，在波长530nm处测量吸光度。

3）钒的测定：移取2mL试液，加20mL硫酸（1+1）、0.5g尿素，滴加高锰酸钾溶液（0.3%）至溶液呈微红色，放置1min，滴加亚硝酸钠溶液（0.3%）使红色褪去，加1mL亚砷酸钠溶液（0.1mol/L），再加1滴亚硝酸钠溶液（0.3%），加15mL磷酸（1+1），稀释至50mL，加1mL二苯胺磺酸钠溶液（0.05%），将溶液倒入2~5cm比色皿中，于剩余溶液中加1滴硫酸亚铁铵溶液（6%）作为参比溶液，在波长530nm处测量吸光度。

4）钼的测定：移取5mL试液，加约15mL水、10mL硫盐混合酸、10mL硫氰酸钠溶液（10%）、10mL氯化亚锡溶液（10%），用水稀释至50mL，另取5mL试液，加约20mL水、10mL硫盐混合酸、10mL氯化亚锡溶液，用水稀释至50mL，在波长500nm处，用1~3cm比色皿测量吸光度。

5）铜的测定：移取2mL试液，加2mL柠檬酸铵溶液（50%），加水约20mL、中性红指示剂2滴，用氨水（1+1）调至溶液呈黄色，并过量4滴或5滴，加10mL双环己酮草酰双腙溶液（0.1%），用水稀释至50mL，在波长600nm处，用1~5cm比色皿测量吸光度。

6）镍的测定：移取2mL试液，加5mL柠檬酸铵溶液（50%），加水约20mL、碘溶液（0.1mol/L）2.5mL、氨性丁二酮肟溶液（0.1%）10mL，稀释至50mL，另取2mL试液，加5mL柠檬酸铵溶液，加水约20mL、碘溶液2.5mL、氨水（1+1）10mL，稀释至50mL，在波长530nm处，用1~3cm比色皿测量吸光度。

7）钴的测定：移取5mL试液，加30mL亚硝基R盐（0.3%）、10mL乙酸钠溶液

（50%），放置 5min，加 5mL 硝酸，放置 5min，稀释至 100mL，在波长 530nm 处，用 0.5～3cm 比色皿测量吸光度。

8）钛的测定：移取 10mL 试液，加 10mL 抗坏血酸溶液（5%），放置 5min，加 15mL 盐酸及 10mL 二安替比林甲烷溶液（5%），用水稀释至 100mL，另取 10mL 试液，加 10mL 抗坏血酸溶液、15mL 盐酸及 10mL 盐酸（1+9），用水稀释至 100mL，在波长 420nm 处，用 1～3cm 比色皿测量吸光度。

第三节　钢铁的光谱分析方法

一、碳素钢和中低合金钢、不锈钢火花源原子发射光谱分析

1. *方法提要*

将制备好的块状样品作为一个电极，用火花源发生器使样品与对电极之间激发发光，并将该光束引入分光室，通过色散元件将光谱色散后，对选定的分析线和内标线的强度进行测量，根据标准物质制作的校准曲线，计算分析样品中待测元素的含量。

本方法适用于碳素钢和低合金钢（包括转炉、电炉、感应炉、电渣炉等铸态或锻轧样品）及不锈钢中各元素的分析。元素测定范围见表 2-12。

表 2-12　元素测定范围

元　　素	测定范围（质量分数,%）	
	碳素钢和低合金钢	不　锈　钢
C	0.005～1.20	0.010～0.30
Si	0.005～3.50	0.1～2.0
Mn	0.003～2.00	0.1～11.0
P	0.003～0.15	0.004～0.050
S	0.002～0.070	0.005～0.050
Cr	0.001～2.50	7.0～28.0
Ni	0.001～5.00	0.10～24.0
Cu	0.005～1.0	0.04～6.0
Mo	0.005～1.20	0.06～3.50
V	0.005～0.70	0.04～0.50
Ti	0.001～0.90	0.030～1.10
W	0.005～2.00	0.050～0.80
Al	0.001～1.50	0.02～2.0
Nb	0.005～0.50	0.03～2.50
Co	0.005～0.40	0.01～0.50

（续）

元　　素	测定范围（质量分数，%）	
	碳素钢和低合金钢	不　锈　钢
B	0.0005～0.010	0.0015～0.02
Zr	0.002～0.16	—
As	0.002～0.30	0.002～0.03
Pb	—	0.005～0.020
Sn	0.002～0.30	0.005～0.055

2. 仪器

火花源原子发射光谱仪，主要由以下单元组成：

（1）激发光源　激发光源应是一个电容放电稳定的光源。

（2）火花室　火花室应使用氩气保护。火花室直接装在分光计上，有一个氩气冲洗火花架，并放置平面样品和棒状对电极。火花室的氩气路应能置换分析间隙和聚光镜之间光路中的空气，并为分析间隙提供氩气气氛。

（3）氩气系统　氩气系统主要包括氩气容器、两级压力调节器、气体流量计和能够按照分析条件自动改变氩气流量的时序控制部分。氩气的纯度及流量对分析测量值有很大的影响，必须保证氩气的纯度大于或等于99.99%，否则必须使用氩气净化装置，并且氩气的压力和流量必须保持恒定。

（4）对电极　不同型号的设备使用不同的对电极。一般使用直径为4～7mm，顶端加工成40°～120°的圆锥钨棒（或银棒），其纯度应大于99%，也可使用直径为1mm的平头钨电极。每个实验室应根据具体情况确定更换对电极的时间。

（5）分光计　一般分光计的一级光谱线色散的倒数应小于0.6nm/mm，焦距为0.5～1.0m，波长范围为165.0～511.0nm。分光计的真空度应在3Pa以下，或充高纯氮气、惰性气体保护（纯度大于或等于99.999%）。

（6）测光系统　测光系统应包括接收信号的光电转换检测器、积分器、直接或间接记录积分器上电压的测量单元和为所需要的时序而提供的必要的开关电路装置。

3. 取样和样品制备

（1）取样　按照GB/T 20066—2006的要求进行取样，所取样品表面应能保证不重叠激发两点，样品厚度应大于或等于3mm。

分析样品应保证均匀、无缩孔和裂纹，制取铸态样品时应将钢液注入规定的模具中，用铝脱氧时，脱氧剂含量不应超过0.35%（质量分数），钢材取样时应选取具有代表性的部位。

（2）样品的制备　从模具中取出的样品，一般在其高度方向的下端1/3处截取；未经切割的样品，其表面必须去掉1mm的厚度。切割设备采用装有树脂切割片的切割机。

通常要求分析样品的直径大于16mm，厚度大于2mm，并保证样品表面平整、洁

净。研磨设备可采用砂轮机、砂纸磨盘或砂带研磨机，也可采用铣床等加工。

标准样品和分析样品应在同一条件下研磨，不得过热。

注意：选择不同的研磨材料可能给相关的痕量元素检测带来影响。

（3）标准物质、标准化样品和控制样品

1）标准物质（标准样品）：标准物质（标准样品）是日常分析时绘制校准曲线所需的有证参比物质。所选用标准物质中各分析元素含量必须有适当的梯度。所选标准物质与被测样品的组成应尽可能接近。

2）标准化样品（再校准样品）：仪器状态的变化会导致测定结果的偏离。为直接利用原始校准曲线，求出准确结果，用两个样品对仪器进行标准化，这种样品称为标准化样品（再校准样品）。该样品必须是非常均匀的，且被校准元素的含量分别取每个元素校准曲线的上限和下限附近的含量。它可以从标准样品中选出，也可以专门冶炼。

3）控制样品：控制样品应与分析样品组成相近，应与分析样品有相同的冶炼过程，并与分析样品在相同条件下制样。控制样品可以是市售的标准物质，也可以是自制的样品，用可靠的分析方法确定其化学成分的含量。它用于检查测量结果是否可靠，测量过程是否在受控状态。

4. 仪器的准备

放置光谱仪的实验室应防震、洁净，一般室内温度应保持在 16～30℃，在同一个再校准周期内室内温度变化不超过 5℃，相对湿度应小于 80%。

（1）电源　为保证仪器的稳定性，电源电压变化小于 10%，频率变化小于 2%，保证交流电源为正弦波；根据仪器使用要求，配备专用地线。

（2）激发光源　为使激发光源电器部分工作稳定，在开始工作前应使其有适当的通电时间。用电压调节器或稳压器设备将供电电压调整到仪器所要求的数值。

（3）对电极　对电极需定期清理、更换并用定距规调整分析间隙，使其保持正常的工作状态。

（4）光学系统　聚光镜必须定期清理，定期校正入射狭缝位置。

（5）测光系统　停机后，重新开机，一般应保证通电时间不小于 8h，使测光系统工作稳定。通过制作预燃曲线选择分析元素的适当预燃时间。积分时间是以分析精度为基础进行试验而确定的。

（6）分析条件　推荐的分析条件见表 2-13。推荐的分析线与内标线见表 2-14。

表 2-13　推荐的分析条件

项　目	分析条件
分析间隙	3～6mm
火花室控制气氛	氩气，纯度大于或等于 99.99%
氩气流量	冲洗：6～15L/min 积分：2.5～7L/min 静止：0.5～1L/min

（续）

项　　目	分析条件
预燃时间	3～20s
积分时间	3～20s
放电形式	预燃期高能放电，积分期低能放电

表 2-14　推荐的内标线和分析线

元　素	波长/nm	
	碳素钢和低合金钢	不　锈　钢
Fe	271.4（内标线） 187.7（内标线）	187.7（内标线） 271.4（内标线） 273.0（内标线） 281.3（内标线） 287.2（内标线） 322.7（内标线） 360.8（内标线） 371.9（内标线） 373.0（内标线）
C	193.09（Al、Mo、Co） 165.81	133.57 156.14（Si） 165.81 193.09（Al、Mo、Co）
P	177.49（Cu、Mn、Ni） 178.28（Ni、Cr、Al）	178.28（Cu、Mn、Ni）
S	180.73（Ni、Mn）	180.73（Ni、Mn）
Si	181.69（Ti、V、Mo） 212.41（C、Nb） 251.61（Ti、V、Mo） 288.16（Mo、Cr、W、Al）	212.41 251.61（Ti、V、Mo） 288.16（Mo、Cr、W、Al）
Mn	192.12 293.30（Cr、Si）	263.81 293.30
Ni	218.49 231.60（Cr）	218.49 231.60 341.47 376.94
Cr	206.54 267.71 286.25（Si） 298.91	267.71 286.25 298.91 597.83

（续）

元　素	波长/nm	
	碳素钢和低合金钢	不　锈　钢
Mo	202.03 277.53（Mn、Ni） 281.61（Mn） 386.41	202.03 277.53（Mn、Ni） 281.61（Mn） 317.05
V	214.09 290.88 311.07（Al） 311.67 310.22	310.22 311.07 437.92 622.14
Ti	190.86 324.19 334.90 337.28	324.19 337.28
Al	186.27 199.05 308.21（Mo） 396.15	308.21 309.28 394.40 396.15
Cu	211.20（Cr、Ni） 224.26 327.39	223.01 224.26 324.75 327.39 510.55
W	202.99 209.86 220.44（Ni） 400.87	209.86 220.44 400.87
B	182.59 182.64（S）	182.59 182.64（S）
Co	228.61 258.03 345.35	228.61 258.03 345.35
Nb	210.94 319.49	313.08 319.49

（续）

元 素	波长/nm	
	碳素钢和低合金钢	不 锈 钢
Zr	179.00 339.19 343.82	—
As	197.26 228.81 234.98	189.04 197.26
Sn	189.99 317.50 326.23	189.99 317.50
Pb	—	405.78

5. 分析步骤

1）分析工作前，先激发一块样品 2～5 次，确保仪器稳定，使仪器处于最佳工作状态。

2）校准曲线的制作：在所选定的工作条件下，激发一系列标准物质，每个样品至少激发 3 次，以每个待测元素相对强度的平均值和标准物质中该元素的含量绘制校准曲线。

3）定期使用标准化样品（再校准样品）对仪器进行再校准，校准的间隔时间取决于仪器的稳定性，并用控制样品检查分析结果的可靠性。

4）按选定的工作条件激发标准物质和分析样品，每个样品至少激发 2 次或 3 次，取平均值。

二、ICP-AES 法测定碳素钢、低合金钢中多元素含量

1. 方法提要

试样用稀硝酸或盐酸-硝酸混合酸分解，稀释至一定体积，在电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP 光谱仪）上测量各元素分析线的光谱强度或对钇的相对强度，在校准曲线上计算各成分的质量分数。

本方法适用于碳素钢、低合金钢中硅、锰、磷、铜、铬、镍、钴、钒、钼、钛及酸溶铝、酸溶硼含量的测定，测量范围见表 2-15。

2. 试剂

1）高纯铁（纯度大于 99.98%），各待测元素的含量已知，或小于 0.0001%。

2）硝酸，1+3。

3）硝酸-盐酸混合酸，1+1+2，用时混合。

4）氩气，纯度大于 99.99%；用于分光室吹扫的氩气或氮气纯度应大于 99.999%。

5）标准溶液

① 硅、锰、铜、铬、镍、钴、钒、钼、钛、铝标准溶液：1.00g/L 或 500mg/L、250mg/L、100mg/L，或它们的混合标准溶液。

② 磷、硼标准溶液：100mg/L、10.0mg/L。

③ 钇标准溶液：100mg/L。

注意：根据试样被测元素含量和工作曲线范围，分别选择合适的标准溶液的浓度，绘制校准曲线。

3. ICP 光谱仪

采用的电感耦合等离子体发射光谱仪应满足 ICP-AES 分析方法通则对仪器的要求，本方法的推荐分析谱线见表 2-15。选择分析谱线时，应尽量避免共存元素对待测元素的光谱干扰，必要时采用基体匹配或干扰系数校正法进行校正。

表 2-15　测量范围和推荐测量分析波长

元　　素	测量范围（质量分数,%）	波长/nm
Si	0.005～4.00	251.611，288.158
Mn	0.002～2.00	257.610，293.930，260.569
P	0.005～0.20	178.280，213.618
Cu	0.005～0.50	324.754，327.396
Ni	0.005～2.00	231.604，221.647
Cr	0.005～3.00	267.716，206.149
V	0.005～0.50	309.311，311.071
Mo	0.005～1.00	202.032，281.615
Al	0.005～0.70	394.401，396.152
Ti	0.002～0.50	334.904，337.279
B	0.0005～0.05	182.583，208.959
Co	0.005～0.50	228.616
Fe	内标元素	233.280，275.574
Y	内标元素	371.030

4. 分析步骤

（1）试样量　称取 0.5000g 试样。

（2）试样的分解和试液的制备　根据试样品种和待测元素性质选择稀硝酸分解或盐酸-硝酸混合酸分解。

1）稀硝酸的分解：将试样置于 150mL 烧杯中，加入 40mL 预先加热至近沸的硝酸（1+3），低温加热至试样溶解，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。若用内标法测量，则在定容前加 10.00mL 钇标准溶液（100mg/L）。

2）盐酸-硝酸混合酸分解：将试样置于 150mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸-盐酸混合

酸，盖上表面皿，缓缓加热至试样完全分解，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。若用内标法测量，则在定容前加10.00mL钇标准溶液（100mg/L）。

（3）校准曲线溶液的制备

1）采用标准溶液绘制校准曲线：称取与试样中铁量相当的高纯铁数份置于数个150mL烧杯中，加入与分解试样一致的溶解酸，加热至纯铁溶解，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，参考表2-16加入各待测元素的标准溶液或它们的混合标准溶液，用水稀释至刻度，混匀。若用内标法测量，则在定容前加10.00mL钇标准溶液（100mg/L）。

注意：通常可选择4~6份校正溶液测量点（包括零含量溶液）绘制校准曲线，校准曲线的含量范围可根据被测量元素的含量调整。例如，需精确测量低含量元素，可增加低含量范围测量点。相对于0.50g试样，表2-16列出了不同含量标准溶液加入量对应的校准曲线校准点含量。

表2-16　不同含量标准溶液加入量对应的校准曲线校准点含量

标准溶液含量（mg/L）	校准曲线范围（%）	标准溶液加入量/mL								
		0	0.50	1.00	2.00	5.00	7.50	10.00	15.00	20.00
1000	0.10~4.00	0	0.10	0.20	0.40	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00
500	0.05~2.00	0	0.050	0.10	0.20	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00
250	0.020~1.00	0	0.025	0.050	0.10	0.25	0.375	0.50	0.75	1.00
100	0.010~0.40	0	0.010	0.020	0.040	0.10	0.15	0.20	0.30	0.40
10.0	0.001~0.040	0	0.001	0.002	0.004	0.010	0.015	0.020	0.030	0.040

2）采用同类标准物质溶液绘制校准曲线：称取0.5000g数个与被测试样同类的标准物质，各被测元素有4个以上的测量点，其含量尽可能呈梯度分布并覆盖被测样品的含量。将称取的标准物质置于数个150mL烧杯中，加入与分解试样一致的溶解酸，加热至样品溶解，以下按“试样的分解和试样的制备”后续步骤操作。

（4）测量

1）仪器准备

① 开启ICP光谱仪，预热1h以上。

② 按照仪器操作说明对仪器工作条件进行优化，选择合适的分析条件。

③ 准备校准曲线绘制、测量及统计计算等软件。

④ 按下点火键，点火后确认仪器运行参数在正常范围内，雾化系统及等离子火焰工作正常，稳定20min。

2）校准曲线的绘制：于ICP光谱仪上，测量校准曲线各元素校准溶液的光谱强度（或相对强度），每个溶液重复测量2次或3次，计算其平均值。以校准溶液元素的含量为横坐标，光谱强度（或相对强度）的平均值为纵坐标，绘制各测量元素的校准曲线。各校准曲线相关系数应大于0.999。

绘制校准曲线后，在日常分析中可采用两点校正方式对校准曲线进行校正。所选

两个高、低含量的校正溶液，可以是校准曲线的标准溶液，也可以是标准物质溶液。

3）试样溶液的测定：测量试样溶液中待测元素的光谱强度（或相对强度），重复测量2次或3次，由校准曲线计算待测元素的质量分数。

三、火焰原子吸收光谱法测定锰含量

1. 方法提要

试样用盐酸、硝酸分解，高氯酸冒烟，用盐酸溶解盐类并定容，将溶液喷入空气-乙炔火焰中，用锰空心阴极灯做光源，于原子吸收光谱仪波长279.5nm处测量吸光度，在校准曲线上计算锰的质量分数。

本方法适用于碳素钢、低合金钢、生铁、铸铁中锰含量的测定，测定范围在0.005%（质量分数）以上。

2. 试剂

1）盐酸（1+1）。

2）硝酸（1.42g/mL）、硝酸（1+2）。

3）高氯酸（1.69g/mL）。

4）纯铁溶液（100g/L）：称取10g高纯铁（锰的质量分数小于0.0005%，或其含量已知）置于400mL烧杯中，加入40mL盐酸（1+1）、5mL硝酸（1.42g/mL），加热溶解，煮沸驱除氮氧化物，冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5）锰标准溶液（100mg/L）。

3. 仪器

原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔燃烧器和锰空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

4. 分析步骤

（1）试样量　根据试样中锰的含量，按表2-17称取试样。

表2-17　试样量

锰含量（质量分数）	0.01～0.10	0.10（大于）～0.50	≥0.50
试样量/g	0.5000	0.2000	0.1000

（2）试样的处理　将试样置于100mL烧杯中，随同试样做空白试验。加入10mL盐酸（1+1）、2mL硝酸（1.42g/mL），加热溶解，加2～5mL高氯酸（1.69g/mL），加热至高氯酸冒烟至近干，冷却，加10mL盐酸（1+1）溶解盐类，移入100mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。

注意：试样也可用盐酸（1+1）和过氧化氢加热溶解，生铁、铸铁试样可用15mL硝酸（1+2）加热分解，加热至高氯酸冒烟。若有游离碳或较多硅凝胶沉淀，则将试液过滤于100mL容量瓶中，用水洗净烧杯、滤纸，弃去残渣，滤液用水稀释至刻度，混匀，或将试样进行干过滤。

试样中锰含量超过校准曲线范围时，用水稀释5～10倍后测定，或适当偏转燃烧器进行测定。

（3）测量　在原子吸收光谱仪上，以空气-乙炔火焰，用锰空心阴极灯，以水调零，于波长279.5nm处测量锰的吸光度，减去空白试验溶液的吸光度，从校准曲线上查取并计算锰的质量分数。

（4）校准曲线的绘制

1）锰含量为0.01%～0.10%（质量分数）：分取0mL，0.50mL，1.00mL，2.00mL，3.00mL，4.00mL，5.00mL锰标准溶液（100mg/L）于一组100mL容量瓶中，加入10mL盐酸（1+1），1mL高氯酸，加入纯铁溶液（100g/L）使其铁量与分析溶液中的铁量一致，用水稀释至刻度，混匀。按“测量”的操作步骤测量吸光度。每一溶液的吸光度减去零浓度溶液的吸光度为净吸光度，以净吸光度为纵坐标，元素浓度为横坐标，绘制工作曲线。

2）锰含量大于或等于0.10%（质量分数）：分取0mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL锰标准溶液（100mg/L），置于一组100mL容量瓶中，加入10mL盐酸（1+1）、1mL高氯酸（1.69g/mL），加入纯铁溶液（100g/L），使其铁量与分析溶液中的铁量一致，用水稀释至刻度，混匀，按“测量”测量吸光度。每一溶液的吸光度减去零含量溶液的吸光度为净吸光度，以净吸光度为纵坐标，元素含量为横坐标，绘制校准曲线。

或称取不同含量的同类标准物质按分析步骤操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

注意：当试液稀释时，校准曲线中铁量和酸度相应按稀释倍数减少，使其保持与被测试液一致。也可称取与试样相同量的纯铁数份，按“试样的处理”操作，在定容前加入相应量的锰标准溶液，用水稀释至刻度，混匀。

四、氢化物发生-原子荧光光谱法测定锑含量

1. 方法提要

试样以盐酸、硝酸分解，加入柠檬酸抑制基体元素的干扰，以硫脲-抗坏血酸溶液将锑（Ⅴ）还原为锑（Ⅲ）。用硼氢化钾作还原剂，还原生成锑化氢，由载气（氩气）带入石英原子化器中原子化，在特制锑空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光，测量原子荧光强度，计算锑的质量分数。

2. 试剂

1）硝酸（1.42g/mL）。

2）盐酸（1.19g/mL）。

3）柠檬酸溶液（400g/L）。

4）硫脲-抗坏血酸溶液：分别称取10g分析纯硫脲和10g分析纯抗坏血酸，溶于100mL水中，混匀，用时现配。

5）硼氢化钾溶液（20g/L）：称取10g硼氢化钾，置于塑料烧杯中，溶于500mL 0.5g/L的氢氧化钾溶液中，用时现配。

6）载流溶液（5%盐酸）：移取25mL盐酸（1.19g/mL），稀释至500mL。

7）锑标准溶液

① 锑储备液（100.0μg/mL）：称取0.1000g锑（质量分数大于99.99%），置于

100mL 烧杯中，加 20mL 王水，加热溶解，煮沸驱除氮的氧化物，取下，冷却到室温，转移至 1000mL 容量瓶中，用盐酸（1+1）稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 100.0μg 锑。

② 锑标准溶液 A（10.0μg/mL）：移取 10.00mL 锑储备液，置于 100mL 容量瓶中，用盐酸（1+9）稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 10.0μg 锑。

③ 锑标准溶液 B（1.00μg/mL）：移取 10.00mL 锑标准溶液 A，置于 100mL 容量瓶中，用盐酸（1+9）稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1.00μg 锑。

④ 锑标准溶液 C（0.100μg/mL）：移取 10.00mL 锑标准溶液 B，置于 100mL 容量瓶中，用盐酸（1+9）稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 0.100μg 锑。

3. 仪器与设备

非色散原子荧光光谱仪，配有氢化物发生器、流动注射进样装置、锑特制空心阴极灯。所用非色散原子荧光光谱仪应达到下列指标：

1）稳定性：30min 内零漂小于或等于 5%，瞬时噪声 RSD 小于或等于 3%。

2）检出限小于或等于 0.5ng/mL。

3）校准曲线的线性：校准曲线在 0～0.2μg/mL 范围内，相关系数应大于或等于 0.995。

4. 分析步骤

（1）试样量　按表 2-18 规定称取试样量，精确至 0.1mg。

表 2-18　称取试样量

锑的质量分数（%）	试样量/g
0.00005～0.00050	0.50
>0.00050～0.005	0.50
>0.005～0.010	0.20

（2）空白试验　随同试样做空白试验。

（3）测定

1）试样的处理：将试样置于 100mL 烧杯中，加 10mL 盐酸（1.19g/mL）及 1～3mL 硝酸（1.42g/mL），于低温电炉上加热溶解，待试样溶解后，取下稍冷，加 10mL 柠檬酸溶液，混匀，高温加热煮沸赶尽氮氧化物，取下冷却至室温，转移至 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2）试样溶液的分取及试剂的加入：分取 10.00mL 试液置于 50mL 容量瓶中，加 20mL 盐酸（1.19g/mL），混匀，加 10mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液，混匀，室温放置 30min（室温小于 15℃时，置于 30℃水浴中保温 20min），用水稀释至刻度，混匀。

3）荧光强度的测量：开机后预热至少 20min，按照仪器说明书使仪器最优化，设定灯电流、负高压，使仪器满足性能要求，以适于测量。将试液和还原剂溶液导入氢化物发生器的反应池中，将载流溶液和试液交替导入，依次测量空白溶液及试样溶液中锑的原子荧光强度。试样溶液中锑的原子荧光强度减去空白溶液中锑的原子荧光强

度即为净荧光强度，在校准曲线上查出锑的质量。

（4）校准曲线的绘制

1）基体溶液的制备：按照表2-18称取2倍的试样置于100mL烧杯中，加20mL盐酸（1.19g/mL）及2～6mL硝酸（1.42g/mL），于低温电炉上加热溶解。待试样溶解后，取下稍冷，加20mL柠檬溶液，混匀，高温加热煮沸赶尽氮氧化物，取下冷却至室温，转移至100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2）绘制校准曲线：按表2-18加入0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL锑标准溶液B或C置于7个50mL容量瓶中，分别加入10.00mL基体溶液，分别加入20mL盐酸（1.19g/mL）、10mL硫脲-抗坏血酸混合溶液，混匀，室温放置30min（室温小于15℃时，置于30℃水浴中保温20min），用水稀释至刻度，混匀。

按“荧光强度的测量”由低到高测定标准溶液中锑的原子荧光强度，分别减去零校准溶液中锑的原子荧光强度，得净原子荧光强度。以锑加入量（μg）为横坐标，以净原子荧光强度为纵坐标，绘制校准曲线。

5. 结果计算

试样中锑的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Sb})=\frac{m_1V\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中 V_1——分取试液体积的数值（mL）；

V——试液总体积（mL）；

m_1——由校准曲线查得的锑的质量（μg）；

m_0——试样的质量（g）。

分析结果保留2位有效数字。

第四节 铁合金的化学分析方法

铁合金是铁与一定量其他元素的合金，如硅铁、锰铁、磷铁、铬铁、钼铁、钨铁、钛铁、硼铁、钒铁、铌铁、稀土硅铁、硅钙、硅钡等。铁合金是冶炼的重要原料之一，主要用于冶炼合金铸铁和合金钢，作为钢的脱氧剂、脱硫剂及合金元素添加剂，用以改善钢的质量，提高钢的力学性能。

由于铁合金中主成分含量较高，一般采用滴定法及重量法进行测定，而共存元素的测定多数采用光度法进行。在铁合金分析中，大多数方法的原理及操作注意事项与钢铁分析相同，其中碳及硫的测定在钢铁分析一节中也已经介绍，在本节中不再详述。本节仅介绍常用的铁合金的化学分析方法。

一、硅铁合金中硅、磷的测定

1. 高氯酸脱水重量法测定硅

（1）方法提要　试样用碳酸钠-过氧化钠混合熔剂熔融，使硅转化成硅酸盐，用盐酸酸化，以高氯酸二次冒烟使硅酸脱水，经过滤和洗涤后，将沉淀于1100℃灼烧至恒

量，用氢氟酸和硫酸处理残渣，使硅以四氟化硅的形式挥发除去，再灼烧至恒量，由两者之差计算硅含量。

（2）主要试剂　碳酸钠-过氧化钠混合熔剂：将 1 份无水碳酸钠和 2 份过氧化钠混匀。

（3）分析步骤　称取 0.30000g 试样（硅的质量分数大于 50% 时，称取 0.2000g），置于预先盛有 8g 碳酸钠-过氧化钠混合熔剂的铁（镍）坩埚中，搅拌均匀，再覆盖 2g 混合熔剂（随同试样做空白试验），将坩埚置于马弗炉或煤气灯上，先低温后高温（850℃）熔融，直至完全熔清，继续熔融 2min，冷却。将坩埚外壁用水冲洗后，置于 500mL 烧杯中，用约 70mL 热水浸出熔块，洗净坩埚及盖，立即用约 35mL 盐酸酸化，加 35mL 高氯酸。

盖上表面皿，留有缝隙，置于电热板上加热至冒白烟，继续回流 15 ~ 20min，冷却，沿杯壁加 20mL 盐酸，用少许热水冲洗表面皿及杯壁，加入 100mL 80℃ 以上的热水，搅拌，使盐类溶解，加少许纸浆，立即趁热用中速滤纸过滤于 600mL 烧杯中，将沉淀全部转移至滤纸上，用带橡胶头的玻璃棒仔细擦洗玻璃棒及杯壁，用热盐酸（5 + 95）及热水交替洗涤沉淀及烧杯，直至铁被洗净，移去滤液及洗液，再次蒸发至冒烟，以下操作同上。将滤纸及沉淀用稀硫硫（1 + 49）再洗涤 2 次，以防灼烧时因高氯酸未洗净而引起爆炸。

将两次沉淀及滤纸置于铂坩埚中，干燥，于低温（500 ~ 600℃）加热使滤纸炭化，逐渐升温至碳完全氧化，于 1100℃ 灼烧 30 ~ 45min，取出，稍冷后置于干燥器中，冷却至室温，称至恒量。加几滴氢氟酸（1 + 1）润湿灼烧过的二氧化硅，加硫酸（1 + 1）约 2mL，以防止它们的氟化物部分挥发损失，再置于马弗炉中于 800℃ 灼烧 10min，在干燥器中冷却，称量。

（4）结果计算　硅的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Si}) = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \times 0.4674}{m_0} \times 100\%$$

式中　m_1——坩埚和不纯二氧化硅的质量（g）；

m_2——二氧化硅挥发后坩埚及残渣的质量（g）；

m_3——空白中坩埚和不纯二氧化硅的质量（g）；

m_4——空白中二氧化硅挥发后坩埚及残渣的质量（g）；

0.4674——二氧化硅换算为硅的系数；

m_0——称样量（g）。

（5）附注

1）本法适用于硅铁、硅钙、硅锰、硅铬、稀土硅铁、硅钙钡等铁合金中硅的测定，也适用于其他低硅铁合金中硅的测定，只是试样熔融（溶解）的处理方法不同而已。

2）空白试验时主要考虑熔融（溶解）及冒烟时从器皿中溶下少量的硅及滤纸的灰分，其质量一般为 0.2 ~ 0.5mg（二氧化硅）。

2. 磷钼蓝光度法测定磷

（1）方法提要　试样用硝酸、氢氟酸溶解，用高氯酸冒烟，用硫代硫酸钠还原砷，在铋盐存在的情况下，用乙醇-抗坏血酸还原成铋磷钼蓝，在波长690nm处测量吸光度。

（2）主要试剂

1）硝酸铋溶液（1%）：称取1g硝酸铋，置于200mL烧杯中，加热硝酸50mL，待完全溶解后，加入50mL水。

2）硫代硫酸钠溶液（0.5%）：称取1g无水亚硫酸钠、0.5g硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$），加少量水溶解，用水稀释至100mL。

3）乙醇-抗坏血酸溶液（1%）：称取3g抗坏血酸，加100mL水溶解，加入200mL乙醇。

（3）分析步骤　称取0.3000g试样，置于铂皿（或聚四氟乙烯烧杯）中，加15mL硝酸，边摇边加3~5mL氢氟酸，直至试样完全溶解，加入10mL高氯酸，加热至冒白烟，并浓缩至体积约为3mL，稍冷，加入30mL热水，加热溶解盐类，用快速滤纸过滤于100mL容量瓶中，用热水洗涤杯壁及滤纸，冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀，移取20mL试液，置于100mL烧杯中，加入5mL高氯酸，蒸发至冒白烟并浓缩至约1mL，稍冷，加少许水（约10mL）溶解盐类，冷却，移入50mL容量瓶中，加入1mL硫代硫酸钠溶液（0.5%）、5mL硝酸铋溶液（1%）、5mL钼酸铵溶液（4%）、15mL乙醇-抗坏血酸溶液（1%），用水稀释至刻度。

放置2min，用2cm比色皿，在波长690nm处，以随同试样的空白或水为参比，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　移取磷标准溶液（5μg/mL）0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL，分别置于100mL烧杯中，用水稀释至20mL，加5mL高氯酸，以下操作同分析步骤，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）本方法适用于硅铁中磷含量的测定，测定范围为0.010%~0.060%（质量分数）。

2）室温如果低于15℃，则应放置10min后再测量吸光度。

二、钛铁合金中钛、铝的测定

1. 硫酸铁铵滴定法测定钛

（1）方法提要　试样经稀硫酸溶解，在隔绝空气的条件下，用金属铝片将钛（Ⅳ）还原为紫色的钛（Ⅱ），然后以硫氰酸铵作指示剂，用硫酸铁铵标准溶液滴定至红色为终点，根据硫酸铁铵标准溶液的消耗量计算钛的质量分数。

（2）主要试剂

1）硫酸铁铵标准溶液 $\{c[NH_4Fe(SO_4)_2]=0.1mol/L\}$。

2）金属铝：用金属铝丝时需弯成螺旋状，用铝薄片时需用稀盐酸洗净表面。

（3）分析步骤　称取0.5000g试样，置于500mL锥形瓶中，加入0.5g碳酸氢钠，放进2~3g金属铝，加20mL盐酸（1+1）、120mL硫酸，迅速装上盛有饱和碳

酸氢钠溶液的用于隔绝空气的装置。图 2-8 为常用的两种隔绝空气的装置。低温加热溶解，待试样溶解后，点沸 5～6min，取下冷却［注意补充碳酸氢钠饱和溶液，以防止空气与钛（Ⅲ）接触］。

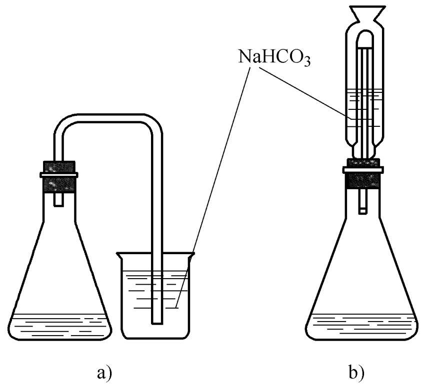


图 2-8　两种隔绝空气的装置

a）装置一　b）装置二

取下隔绝空气的装置，立即加入 20mL 饱和硫酸铵溶液，并立即用硫酸铁铵标准溶液滴定至紫色消失，加 5mL 硫氰酸铵溶液（5%），继续滴定至红色经剧烈振荡 2min 内不消失为终点。

（4）结果计算　钛的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ti})=\frac{cV\times\frac{47.88}{1000}}{m}\times 100\%$$

式中　c——硫酸铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗硫酸铁铵标准溶液的体积（mL）；

47.88——钛的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

或用标准试样，或用纯钛，按同样的分析步骤操作，求得硫酸铁铵标准溶液对钛的滴定度（f），计算公式为

$$w(\mathrm{Ti})=\frac{Vf}{m}\times 100\%$$

（5）附注

1）溶样时，溶液体积应保持在 130～140mL，否则，会因试样溶解时间长，溶液体积小，而使测定结果不稳定。

2）精确分析时，若有不溶残渣，应过滤、洗净、炭化、灼烧后加焦硫酸钾熔融，浸出后并入主溶液，再按分析方法测定。

3）试样溶解和还原结束后，加入硫酸铵溶液，可使 Ti^{4+}/Ti^{3+} 电对的电位提高，以减少或避免钛（Ⅲ）被空气氧化，但滴定速度要迅速，否则，测定结果易偏低。在精确分析时，在滴定过程中可投入几小块大理石，以制造二氧化碳气氛，防止钛（Ⅲ）被氧化。

4）接近终点时，必须缓滴多振荡，使终点颜色保持一致。

2. 8-羟基喹啉分离硫代硫酸钠滴定法测定铝

（1）方法提要　试样以盐酸溶解，用硝酸酸化，以碱分离铁、钛等。取部分滤液，以盐酸酸化，再调至微碱性，加 8-羟基喹啉，使铝沉淀，过滤，用盐酸溶解沉淀，使之与过量的溴酸钾标准溶液和碘化钾反应，用硫代硫酸钠标准溶液滴定游离碘，计算

铝的质量分数。

（2） 主要试剂

1） 碱溶液：将300g氢氧化钠溶于200mL磷酸铵溶液（20%） 及200mL水中。

2）8-羟基喹啉溶液（2%）：称取10g 8-羟基喹啉置于500mL烧杯中，加入30mL冰乙酸溶解，用温水稀释至500mL。如果有不溶物，应过滤，保存于棕色瓶中。

3） 溴酸钾标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{6}KBrO_3\right)=0.1000mol/L\right]$：将溴酸钾置于干燥器中干燥48h后，从中称取2.7835g，加10g溴化钾，溶于水中，移入1000mL容量瓶中用水稀释至刻度。

4） 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(Na_2S_2O_3)=0.1mol/L]$：称取24.82g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 溶于经煮沸后冷却的蒸馏水中，加0.2g无水碳酸钠，溶解完全后用同样的水稀释至1000mL，放置2天后，按下述方法进行标定：称取1.0000g经120~140℃干燥过的碘酸钾，置于300mL烧杯中，加入适量水使其溶解，移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，移取25mL该溶液，置于带磨口塞的500mL锥形瓶中，加入2g碘化钾、5mL硫酸（1+5），立即盖好塞子并轻轻摇动，于暗处放置约5min，以硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加入5mL淀粉溶液（0.5%），继续滴定至蓝色消失即为终点。同时做空白试验。

硫代硫酸钠标准溶液浓度的计算公式为

$$c=\frac{\frac{m}{10}}{35.67\times\frac{(V-V_0)}{1000}}=\frac{m\times100}{35.67\times(V-V_0)}$$

式中 c——硫代硫酸钠标准溶液的浓度（mol/L）；

m——称取碘酸钾的质量（g）；

V——标定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积（mL）；

V_0——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积（mL）；

35.67——$\frac{1}{6}KIO_3$ 的摩尔质量（g/mol）。

5） 酸性靛蓝溶液（0.25%）：称取0.25g酸性靛蓝（静蓝二磺酸钠），置于100mL热水中，冷却。如果有不溶物，应过滤后再使用。

（3） 分析步骤　称取0.5000g试样，置于200mL烧杯中，加30mL盐酸（1+3），加热溶解，加2mL硝酸使铁等氧化，继续加热浓缩体积至10~15mL，将其缓慢加到盛有150mL热碱溶液的500mL烧杯中，洗净原烧杯，使铁及钛生成沉淀，用热水稀释至约300mL，加热至沸，加入0.5~2g过氧化钠，继续煮沸约5min，使锰沉淀，冷却，移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，用中速滤纸干过滤。

移取50~100mL试液，置于250mL烧杯中，加盐酸（1+1）使试液呈酸性（pH=1~2），加入10mL酒石酸溶液（50%），用氨水（1+1）中和至pH=7~8，将溶液加热至约80℃，边搅拌边加入8-羟基喹啉溶液（2%），使铝生成8-羟基喹啉铝沉淀，再

用氨水（1+1）调到 pH=7~8，保温静置 20min，用中速滤纸过滤，先用温水洗涤 2 次或 3 次，然后用水洗净。

将沉淀用 40mL 盐酸（1+2）分数次将其溶解，用温水洗涤滤纸数次，将溶液冷却至室温，加入 2 滴或 3 滴酸性靛蓝溶液（0.25%），准确加入溴酸钾标准溶液（0.1000mol/L），至溶液蓝色消失并出现溴的颜色，过量 1~2mL，加入 10mL 碘化钾，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加入 5mL 淀粉溶液（0.5%），继续滴定至蓝色消失即为终点。

（4）结果计算　铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{(c_1V_1-c_2V_2)\times\frac{2.248}{1000}}{m}\times100\%$$

式中　c_1——溴酸钾标准溶液的浓度（mol/L）；

V_1——测定时所加入溴酸钾标准溶液的体积（mL）；

c_2——硫代硫酸钠标准溶液的浓度（mol/L）；

V_2——测定时滴定过量溴酸钾标准溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积（mL）；

2.248——$\frac{1}{12}$Al 的摩尔质量（g/mol）；

m——试样分取量（g）。

（5）附注

1）本方法适用于钛铁中铝质量分数为 3.0%~12.0% 的测定。

2）若采用甲基异丁基酮（MIBK）萃取分离铁等元素，应控制不同的称样量。8-羟基喹啉分离硫代硫酸钠滴定法，还可应用于测定碳素钢及低合金钢中质量分数在 0.1% 以上的铝。

三、锰铁合金中锰、磷的测定

1. 硝酸铵氧化三价锰滴定法

（1）方法提要　试样以硝酸、磷酸溶解，在磷酸微冒烟的状态下，用硝酸铵将锰氧化为锰（Ⅲ），然后以 N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

（2）主要试剂

1）硫酸亚铁铵标准溶液［$c(Fe^{2+})=0.05$mol/L］：用重铬酸钾标定。

2）N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液（0.2%）：称取 0.2g N-苯代邻氨基苯甲酸及 0.2g 无水碳酸钠溶于水中，加热溶解，用水稀释至 100mL，过滤后使用。

（3）分析步骤　称取 0.2000g 试样，置于 250mL 锥形瓶中，加入 15mL 磷酸和 4~5mL硝酸，加热至试样全部溶解，继续加热至刚有磷酸烟冒出（此时溶液平静，无气泡），冷却约 30s，即加硝酸铵约 2g，不断摇动锥形瓶，并吹去氧氮化物，冷却至微热（50~70℃），加 3mL 稀硫酸（1+9），摇匀，冷至室温，用硫酸亚铁铵标准

溶液滴定至微红色，加 2 滴指示剂溶液，继续滴定至由樱桃红色转变为亮绿色为终点。

（4）结果计算　锰的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mn})=\frac{c(V+B)\times\frac{54.94}{1000}}{m}\times 100\%$$

式中　c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

B——指示剂校正值（mL），每滴指示剂约相当于 0.05mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液 0.02mL；

54.94——锰的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）本方法适用锰铁、硅锰铁、金属锰等高锰合金中锰的测定。

2）对于硅锰铁，在溶样时必须滴加数滴氢氟酸，使其完全溶解。

2. 磷钒钼黄光度法测定磷

（1）方法提要　试样经酸分解，高氯酸冒浓烟，使磷氧化为正磷酸，加入钒酸铵及钼酸铵，使之生成磷钒钼黄，测定其吸光度。

（2）主要试剂

1）钒酸铵溶液（0.25%）：称取 0.5g 偏钒酸铵，溶于 100mL 水中，加 6mL 硝酸，用水稀释至 200mL。

2）钼酸铵溶液（5%）：称取 50g 钼酸铵，溶于 600mL 温水中，冷却，稀释至 1000mL。如果溶液浑浊，应用慢速滤纸过滤。

（3）分析步骤　称取 0.2500g 试样，置于 150mL 锥形瓶中，加 5mL 硝酸、5mL 高氯酸，加热溶解，蒸发至冒浓白烟，并有二氧化锰析出，稍冷，加 16mL 硝酸（1+3）、10mL 水、5mL 亚硫酸钠溶液（10%），煮沸，使二氧化锰还原，冷却，用水稀释至 50mL。

移取 20mL 试液两份，分别置于 100mL 锥形瓶中，用于制备显色液和参比液。

显色液：加 3mL 钒酸铵溶液（0.25%）、6mL 钼酸铵溶液（5%）。

参比液：加 9mL 水。

放置 5～20min 后，用 1cm 或 2cm 比色皿，在波长 420nm 处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取磷含量不同的同品种标样数份，与试样同步操作，以测得的吸光度对磷的质量分数绘制校准曲线。

（5）附注

1）本方法适用于锰铁、金属锰、硅锰铁（溶解时加 1～2mL 氢氟酸）等铁合金中磷的测定。

2）锰含量高时，必须冒高氯酸浓烟至二氧化锰析出，否则会使测定结果偏低。

四、铬铁合金中铬、磷的测定

1. 过硫酸铵氧化滴定法测定铬

（1）方法提要 试样用酸分解或碱溶（酸难溶样）后在硫酸介质中，以硝酸银为催化剂，用过硫酸铵氧化铬，此时锰也被氧化，当溶液呈紫红色（当试样中锰含量低时，应补加少量硫酸锰或高锰酸钾溶液）时，表明铬已全部被氧化成铬（Ⅵ），加入氯化钠溶液或稀盐酸分解高锰酸后，用硫酸亚铁铵标准液滴定铬（Ⅵ），用N-苯代邻氨基苯甲酸作指示剂。

（2）主要试剂

1）硫磷混合酸：在760mL水中加160mL硫酸，冷却后加80mL磷酸。

2）磷酸亚铁铵标准溶液 $\{c[(NH_4)_2Fe(SO_4)\cdot 6H_2O]=0.1mol/L\}$：用硫酸（5+95）配制，以重铬酸钾标定后使用。

（3）分析步骤

1）试样的酸溶解法：称取0.2000g试样，置于500mL锥形瓶中，加40mL硫酸（1+4），加热至试样完全溶解，滴加硝酸破坏碳化物，待溶液泡沫停止发生后，加100mL热水、4滴硫酸锰溶液（4%）（为了易于辨认铬的氧化终点，故加入锰盐溶液）、10mL硝酸银溶液（0.5%）、20mL过硫酸铵溶液（25%），煮沸至铬完全氧化（溶液颜色从绿色至黄色再转为红色），继续煮沸4~5min，使过量的过硫酸铵完全分解，加入10mL氯化钠溶液（5%），煮沸至红色消失（如果红色不消失，再加2~3mL氯化钠溶液，继续煮沸8~10min至氯化银沉淀凝聚下沉，溶液变清亮），加约200mL水、60mL混合酸，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加3滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂，继续滴定至溶液由樱桃红色转为亮绿色。

2）试样的碱熔融法：称取0.1000g试样，置于预先盛有4~5g过氧化钠的镍坩埚或铁坩埚内，搅匀，上面再覆盖1~2g过氧化钠，徐徐加热，使试样熔化后，在大约700℃保持约5min，并不断摇动，使其熔化，自然冷后，置于盛有100mL水的烧杯中，浸出熔块，用水洗净，加热至沸3~5min，冷却，用硫酸（1+1）中和，使溶液从纯黄色转为橙色，加50mL混合酸，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至淡黄色，加3滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂，继续滴定至溶液由樱桃红色变成亮绿色为终点。

（4）结果计算 铬的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cr})=\frac{cV\times\frac{17.33}{1000}}{m}\times100\%$$

式中 c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

17.33——$\frac{1}{3}$Cr的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）对于一般低碳铬铁，可采用酸溶解法测定；对于高碳铬铁，由于其化学性质稳定，不易溶解，必须采用过氧化钠熔融分解试样。近年来，也有采用焦硫酸钾、高氯酸、磷酸、硫酸混合湿熔体系分解高碳铬铁试样的方法，即称取0.1000g试样（过200目筛），置于300mL锥形瓶中，依次加入10g小块状的焦硫酸钾、10mL水、3mL高氯酸、12mL磷酸、8mL硫酸，摇匀后，加热溶解，开始时，焦硫酸钾分解，试样也不断地被分解，其后高氯酸分解，溶液呈草黄色，随着温度上升，颜色消失，瓶内不断冒白烟，直到试样全部溶解（溶液澄清，瓶底无黑色颗粒），取下稍冷，加100mL水，摇匀，加5mL硝酸银溶液（0.5%）、15mL过硫酸铵溶液（25%）、2滴硫酸锰溶液（4%），加热煮沸至铬完全氧化（溶液呈高锰酸紫红色时，表明铬已完全氧化），继续煮沸4~5min，使过量的过硫酸铁完全分解，用流水冷却至室温，加尿素约1g，摇匀，使其溶解后，慢慢滴加亚硝酸钠溶液（0.5%）至溶液紫红色褪去，并过量1滴，摇匀，放置1~2min，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至黄绿色，加3滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂，继续用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由樱桃红色转变为亮绿色，按上式计算铬的质量分数。

2）熔融温度不宜过高，时间不宜过长，否则，熔块不易浸出。铬铁与过氧化钠共熔时，过氧化钠既是碱性熔剂，又是强氧化剂。经过熔融可将铬全部氧化为铬（Ⅵ）。

3）用本方法测定铬时钒有干扰，必须进行校正。质量分数为1%的钒等同于质量分数为0.34%的铬。

4）硅铬合金也可用本方法测定，但应以硝酸、氢氟酸溶解试样后，再加硫酸冒烟。

2. 钼蓝光度法测定磷

（1）方法提要　试样用高氯酸分解或者碱熔融，使磷氧化为正磷酸，用高氯酸和氯化钠除去铬，以亚硫酸钠将铁还原，加入钼酸铵和硫酸肼，使之反应生成磷钼蓝，测量吸光度。

（2）主要试剂　显色剂溶液：称取20g钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]溶于100mL温水中，然后加700mL硫酸，冷却后用水稀释至1000mL。

（3）分析步骤　称取1.0000g（磷质量分数小于0.01%）或0.5000g（磷质量分数大于0.01%）试样，随同试样做空白试验。

1）试样的酸溶解法：将试样置于300ml烧杯中，加20mL溴饱和盐酸，加热至试样完全溶解，再加入20mL高氯酸，待蒸发至冒白烟，滴加盐酸反复进行除铬，直至不再出现氯化铬酰棕色蒸气，继续冒白烟以除去氯，冷却，加约40mL水，溶解可溶性盐类，过滤于250mL容量瓶中，用温水洗涤4次或5次，冷却，用水稀释至刻度。

移取25mL试液，置于100mL容量瓶中，加10mL亚硫酸钠溶液（10%），在沸水浴中加热至溶液无色，立即加25mL显色剂溶液，再在沸水浴中加热15min，用流水冷却至室温，用水稀释至刻度。

用1~3cm比色皿，在波长820nm处，以随同试样的空白溶液作参比，测量吸光度。

2）试样的碱熔融法：将试样置于30mL的镍坩埚中，加入10g过氧化钠，仔细搅拌均匀，再覆盖1g过氧化钠，徐徐加热使试样熔化，在大约700℃保持约5min，并不断摇动使其熔化，自然冷却后，将坩埚置于500mL烧杯中，加100mL热水使熔融物浸出，取出坩埚用水洗净，冷却，用硫酸（1+1）中和并过量20mL，再加入3mL三氯化铁溶液（1%），用氨水中和并过量5mL，慢慢煮沸1min，沉淀用中速滤纸过滤，用氨水（1+50）洗涤。

将沉淀用水和盐酸（1+1）冲洗入300mL烧杯中，加热溶解后，加10mL高氯酸，蒸发至冒白烟，使残余铬氧化，滴加盐酸使铬挥发，反复进行至不再出现氯化铬酰，继续冒白烟以除去氯，冷却，加40mL水，溶解可溶性盐类，加少量滤纸浆，过滤于250mL容量瓶中，用温水洗涤4次或5次，用流水冷却至室温后，用水稀释至刻度。

移取25mL试液，以下按上述步骤进行显色、测量。

（4）校准曲线的绘制　在100mL容量瓶中，加入磷标准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、2mL、…、5mL，按分析步骤显色、测量，并绘制校准曲线。

五、钼铁合金中钼、锰的测定

1. 8-羟基喹啉重量法测定钼

（1）方法提要　试样用硝酸溶解，在酸性溶液中以EDTA掩蔽铁，在乙酸-乙酸铁缓冲溶液中（pH=3.5~4），用8-羟基喹啉沉淀钼，沉淀经过滤、洗涤后于130℃烘至恒量，根据8-羟基喹啉钼沉淀的质量计算含钼的质量分数。

（2）主要试剂

1）乙酸-乙酸铵缓冲溶液：称取7.5g乙酸铵，溶于150mL水中，加200mL乙酸（1+1），混匀。

2）8-羟基喹啉沉淀剂：称取15g 8-羟基喹啉，溶于少量乙酸中，加500mL水，加氨水至有沉淀生成，再加盐酸至沉淀恰好溶解。

（3）分析步骤　称取0.2000g试样，置于250mL烧杯中，加20mL硝酸（1+1），加热至试样完全溶解（如果有不溶物，可将溶液过滤），加30mL EDTA溶液（10%），加水至约150mL，加2滴或3滴溴酚蓝指示剂，用氨水（1+1）中和至溶液呈蓝色（pH=4~5），加4mL乙酸-乙酸铵缓冲溶液，加热至沸，加20mL 8-羟基喹啉沉淀剂，煮沸，冷却，待沉淀下沉后，用已称至恒量的玻璃砂心坩埚抽滤，用水充分洗净烧杯及沉淀，然后在130℃烘至恒量（与空玻璃砂心坩埚干燥器中冷却的时间相同，一般为1h）。

（4）结果计算　钼的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mo})=\frac{(m_1-m_2)\times 0.2305}{m_0}\times 100\%$$

式中　m_1——坩埚和8-羟基喹啉沉淀的质量（g）；

m_2——坩埚的质量（g）；

0.2305——8-羟基喹啉钼换算成钼的系数；

m_0——称样量（g）。

（5）附注

1）本方法除钨与钼一起共沉淀干扰测定外，铁合金中其他共存元素均不干扰测定。

2）用氨水中和时溶液呈蓝色即可，当 pH 值大于 7 时，8-羟基喹啉铁也沉淀，致使钼的测定结果偏高。

3）坩埚中的 8-羟基喹啉沉淀可用乙酸洗涤除去。

2. 过硫酸盐氧化光度法测定锰

（1）方法提要　试样用稀硝酸溶解，在硫磷酸介质中，以硝酸银为催化剂，用过硫酸铵将锰氧化为紫红色的高锰酸，测量吸光度。

（2）主要试剂

1）定锰混合酸：在每 1000mL 溶液中含 0.1g 硝酸银、12mL 硫酸、15mL 硝酸和 15mL 磷酸。

2）过硫酸钾溶液（15%）：当日配制。

（3）分析步骤　称取 0.5000g 试样，置于 150mL 锥形瓶中，加 25mL 硝酸（1+3），加热溶解，煮沸驱除氧化氮，加 10mL 过硫酸钾（15%），煮沸氧化约 2min，冷却，于 50mL 容量瓶中用水稀释至刻度。

称取 5mL 试液，置于 150mL 锥形瓶中，加 20mL 定锰混合酸，加热至近沸，加 5mL 过硫酸钾（铵）溶液（15%），煮沸约 30s，放置 1min，冷却，移入 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

用 2cm 比色皿，在波长 530nm 处，以水为参比，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　在 150mL 锥形瓶中，加入 20mL 定锰混合酸，依次加入锰标准溶液（0.1mg/mL）0mL、1mL、2mL、…、5mL，按分析步骤显色和测量，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）试样溶解后，不能用过硫酸铵氧化，因为会生成磷钼酸铵沉淀，影响测定。用过硫酸钾氧化时，则无此现象。

2）试液显色后，取下稍加静置，再冷却，有利于显色完全与稳定。

六、钨铁合金中钨、磷的测定

1. 三氧化钨重量法测定钨

（1）方法提要　试样用硝酸-氢氟酸溶解，在辛可宁或动物胶存在的情况下，形成钨酸沉淀析出，将沉淀过滤、洗涤，灼烧成三氧化钨并称量。由于三氧化钨容易和硅酸、铌、铁、铬、钼、钛等共沉淀，应将灼烧后不纯的三氧化钨用碳酸钠熔融，用热水溶解钨酸钠，留在溶液中过滤除去。铁等元素，用氢氧化物沉淀，沉淀留在滤纸上，经灼烧后称量，并从第一次称量中减去，即为三氧化钨的质量，据此计算钨的质量分数。

（2）主要试剂

1）辛可宁溶液（12.5%）：称取 12.5g 辛可宁，溶于 100mL 盐酸（1+1）中，过滤。也可采用动物胶溶液（0.5g/100mL）。

2）洗涤液：将30mL辛可宁溶液（12.5%）用水稀释至1000mL。

（3）分析步骤　称取0.5000g试样，置于铂皿中，加7～8mL氢氟酸，加盖，滴加2～3mL硝酸至试样完全溶解，移去皿盖，用水冲洗，加15mL硫酸（1+1），蒸发至冒白烟，稍冷，加60mL热水，放置1～2min后，将试液移入400mL烧杯中，用热水冲洗，附着于皿壁的钨酸用氨水（1+1）溶解，并入主溶液中，盖上表面皿，加热煮沸3～5min，加10mL盐酸，加热水至约300mL，加10mL辛可宁溶液（12.5%），加少许纸浆，于90℃保温1～2h，并时常搅拌，用慢速滤纸过滤，用温热的辛可宁洗涤液洗涤至无铁离子为止（用硫氰酸盐溶液检查）。

将沉淀及滤纸一起移入已恒量的铂坩埚内，开始于低温，然后提高温度于750～800℃灼烧10min，冷却，称量质量为m_1。在铂坩埚中加入3g无水碳酸钠，加热熔融，冷却，于250mL烧杯中，用70mL水浸出熔融物，向溶液中加3mL乙醇，加热至70～80℃，使其溶解，放置20～30min，加少许纸浆，用慢速滤纸过滤，用热的碳酸铵溶液（2%）洗净，将沉淀及滤纸移入原坩埚中，灰化、灼烧，冷却后，称量质量为m_2。

（4）结果计算　钨的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{W})=\frac{(m_1-m_2)\times 0.7931}{m_0}\times 100\%$$

式中　m_1——坩埚及不纯氧化钨的质量（g）；

m_2——坩埚铁、钼、钛等氧化物的质量（g）；

0.7913——三氧化钨换算成钨的系数，

m_0——称样量（g）。

（5）附注

1）加入辛可宁溶液后，温度不宜太高，以免温度过高使辛可宁分解，致使钨酸沉淀不完全。辛可宁也可使用动物胶或罗单明B替代。

2）氧化钨在高温下可能烧损，灼烧温度以750～850℃为宜。在600℃时，生成的三氧化钨吸水率大。

2. 乙酸丁酯萃取磷钼蓝光度法测定磷

（1）方法提要　试样用硝酸-氢氟酸溶解，在$c(HNO_3)=0.6\sim0.8$mol/L的硝酸介质中，用高锰酸钾将磷氧化为正磷酸，与钼酸铵生成磷钼杂多酸，用乙酸丁酯萃取，以氯化亚锡还原成钼蓝络合物，以此进行光度法测定磷。

（2）主要试剂

1）钼酸铵溶液（5%）：称取25g钼酸铵溶于200mL水中，将溶液倒入190mL硝酸（1+3）中，搅匀，以水稀释至500mL，储存于塑料瓶中。

2）氯化亚锡溶液：称取0.5g氯化亚锡溶于8mL盐酸中，用水稀释至50mL，加0.7g抗坏血酸，摇匀，使其溶解。溶液应当天配制。

（3）分析步骤　称取0.2000g试样置于铂皿中，加10mL硝酸（1+3），分次加入1mL氢氟酸，加热溶解完全（用塑料棒搅拌），用少量水冲洗皿盖及皿壁，煮沸，滴加高锰酸钾溶液（1%）氧化，滴加亚硝酸钠溶液（1%）还原过量的高锰酸钾，冷却，

移至50mL容量瓶中，用15mL硝酸（1+3）洗涤铂皿，再用水洗，将洗液并入容量瓶中，加约0.5g尿素，用水稀释至刻度并立即转移至塑料杯或铂皿中。

移取5mL试液置于小口塑料瓶中，加5mL硝酸（1+10）、1mL氢氟酸、8mL钼酸铵溶液（5%），准确加入10mL乙酸丁酯，加硼酸约1g，萃取30~60s，将溶液移至分液漏斗中，分层后弃去水相，有机相用10mL盐酸（15%）洗涤，弃去水相，加1~2mL氯化亚锡溶液还原，弃去水相，加2mL乙醇。

将有机相倒入1cm比色皿，在波长660nm处，以水为参比，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　移取磷标准溶液（10μg/mL）0.5mL、1mL、2mL、3mL，依次置于60mL刻度分液漏斗中，加10mL硝酸（1+10）、3~5mL钼酸铵溶液（5%），准确加入10mL乙酸丁酯，振摇萃取30~60s，分层后弃去水相，将有机相用10mL盐酸洗液（15%）洗涤，以下按分析步骤操作。

（5）附注

1）钨对测定有干扰，可能是由于形成磷钨酸而不被萃取，必须加足够量的氢氟酸（1mL）。但由于氢氟酸也同时与钼酸铵形成络合物，因此在加入氢氟酸的条件下必须增加钼酸铵的用量。本方法中加8mL钼酸铵，以消除钨的影响。

2）钨铁的显色溶液色泽不稳定，有机相必须用盐酸洗液洗涤1次或2次，并加入2mL乙醇，这时显色液的色泽较稳定（约10min）。绘制校准曲线时应同样加2mL乙醇。

七、硅钙钡合金（孕育剂）中钙、钡、硅的测定

1. EDTA滴定法测定钙、钡

（1）方法提要　试样以硝酸-氢氟酸溶解，用高氯酸冒烟除氟和硅，用水溶解盐类后，用铜试剂分离铁等元素。在碱性介质中，以钙黄绿素为指示剂，用EDTA标准溶液滴定钙钡合量，另取一份溶液，在相同条件下以硫酸钠沉淀钡，用EDTA标准溶液滴定钙，用差减法计算钡的质量分数。

（2）主要试剂

1）EDTA标准溶液［$c(\text{EDTA})=0.02000\text{mol/L}$］：用基准试剂配制。

2）钙黄绿素指示剂：将1g钙黄绿素、1g甲基百里酚蓝与20g硝酸钾混匀。

（3）分析步骤　称取0.5000g试样，置于铂皿中，加10mL硝酸，滴加氢氟酸至试样完全溶解，加5mL高氯酸，蒸发至冒白烟直至近干，用少量水溶解盐类，移入250mL烧杯中，用氨水（1+1）调节溶液pH值约为1.5，加20mL铜试剂（DDTC）溶液（20%），摇匀，放置约1min，用慢速滤纸过滤，将滤液接收于250mL容量瓶中，用水洗涤沉淀，并稀释至刻度。

1）钙的测定步骤：移取50mL试液，置于300mL烧杯中，加水约20mL、三乙醇胺（1+3）10mL、氢氧化钾溶液（10%）10mL，预置EDTA标准溶液，加硫酸钠约1g，搅拌使其溶解，此时有白色硫酸钡沉淀产生，放置1~2min，加5mL硫酸镁（或氯化镁）溶液（1%）（目的在于使终点变化比较明显），加少许钙指示剂，用EDTA标准溶液滴定至紫红色变为纯蓝色为终点（V_1）。

2）钙+钡的测定步骤：移取50mL试液，置于300mL烧杯中，加水约20mL、三乙醇胺（1+3）10mL、氢氧化钾溶液（10%）10mL及少许钙黄绿素指示剂，用EDTA标准溶液滴定至绿色荧光消失为终点（V_2）。

（4）结果计算　钙、钡的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ca})=\frac{cV_1\times\frac{40.08}{1000}}{m\frac{V}{V_0}}\times100\%$$

$$w(\mathrm{Ba})=\frac{c(V_2-V_1)\times\frac{137.3}{1000}}{m\frac{V}{V_0}}\times100\%$$

式中　c——EDTA标准溶液的浓度（mol/L）；

V_1——滴定钙时消耗EDTA标准溶液的体积（mL）；

V_2——滴定钙、钡时消耗EDTA标准溶液的体积（mL）；

V_0——试样溶液的体积（mL）；

V——移取的试样溶液的体积（mL）；

40.08——钙的摩尔质量（g/moL）；

137.3——钡的摩尔质量（g/moL）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）预置EDTA是为了减少硫酸钡沉淀吸附硫酸钙而致使钙测定结果偏低。预置EDTA的量应接近终点，可取一份溶液，按分析步骤先不预置EDTA滴定，然后参考EDTA滴定毫升数少加0.2～0.3mL预置。钙、钡含量低时无需预置EDTA。

2）用钙黄绿素指示剂进行钙、钡合量滴定时，应使光线由操作者背后照射，最好用一块黑色遮板作背景，用电磁搅拌器搅拌，以便于终点的观察。

2. 氟硅酸钾沉淀酸碱滴定法测定硅

（1）方法提要　试样经硝酸-氢氟酸溶解，硅转化为氟硅酸，加入钾盐，生成氟硅酸钾沉淀，经过滤并洗净沉淀，溶解于沸水中，生成氢氟酸。其化学反应式为

$$K_2SiF_6+4H_2O=H_4SiO_4+2KF+4HF$$

以溴麝香草酚蓝为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定游离的氢氟酸。

（2）主要试剂

1）氢氟酸：使用前需做空白试验。若滴定氢氧化钠标准溶液（0.1mol/L）超过0.5mL，应进行精制：取100mL氢氟酸，加10mL乙醇、20g硝酸钾，摇匀后放置过夜，过滤于塑料瓶中。

2）硝酸洗涤液：称取10g硝酸钾溶于90mL水中，加入10mL乙醇。

3）中性水：将蒸馏水煮沸，加数滴溴麝香草酚蓝作指示剂（1%乙醇溶液），再加2滴氢氧化钠标准溶液（0.1mol/L），煮至溶液呈绿色。

4）氢氧化钠标准溶液［$c(NaOH)=0.10mol/L$］：用邻苯二甲酸氢钾基准试剂标定。

（3）分析步骤　称取0.1000g试样，置于塑料杯中，加10mL硝酸、5mL氢氟酸，在室温下溶解完全，加20mL硝酸钾饱和溶液，加少许纸浆，搅匀，在冷水浴中放置10min以上，使氟硅酸钾沉淀完全。

用塑料漏斗、慢速滤纸过滤，沿滤纸周围滴加数滴甲基橙指示剂，用硝酸钾洗涤液洗至红色消失。

将沉淀及滤纸放入500mL锥形瓶中，加100～150mL沸腾的中性水，加几滴溴麝香草酚蓝指示剂，立即以氢氧化钠标准溶液滴定至蓝色为终点。

（4）结果计算　硅的质量分数的计算公式为

$$w(Si)=\frac{c(V-V_0)\times\frac{7.022}{1000}}{m}\times100\%$$

式中　c——氢氧化钠标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积（mL）；

V_0——空白试验时消耗氢氧化钠标准溶液的体积（mL）；

7.022——$\frac{1}{4}$Si的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）本方法适用于铁合金中硅质量分数在0.5%以上的测定。

2）试样在室温下溶解慢，可置于70～80℃的水浴上溶解。

3）洗涤沉淀时，务必将塑料杯及滤纸上的游离酸洗净。但洗涤次数过多时，氟硅酸钾会有少量溶解，一般采用尽量少的洗涤液，滤干后再洗下一次。也可以采用中和游离酸的办法，但至少要洗6次，以免铁离子等的干扰。其操作方法为：将沉淀及滤纸移入原烧杯中，加约10mL硝酸钾乙醇溶液（水与乙醇，按体积比为1∶1混合后，加硝酸钾至饱和），用塑料棒捣碎，加5滴溴麝香草酚蓝指示剂，滴加氢氧化钠标准溶液至恰呈蓝色（不计量此时所用氢氧化钠标准溶液的体积），加中性沸水，再用氢氧化钠标准溶液滴定至蓝色为终点。

4）也可用酚酞作指示剂，滴定至红色为终点。

第五节　铁合金的光谱分析方法

一、火焰原子吸收光谱法测定硅铁中铝元素的含量

1. *方法提要*

试样用硝酸、氢氟酸、高氯酸分解，蒸发溶液至冒高氯酸白烟，用碳酸钠-硼酸混合液熔融残渣，将熔融残渣溶解于主液中，然后将溶液喷入一氧化二氮-乙炔火焰中，

通过铝空心阴极灯发射的309.3nm的谱线，用原子吸收光谱法测定铝含量。

本方法适用于硅铁中铝含量为0.05%～5.00%（质量分数）的测定。

2. 主要试剂

（1）混合熔剂　将2份碳酸钠和1份硼酸研细并混匀。

（2）常用试剂　硝酸（1.42g/mL）、盐酸（1+9）、高氯酸（1.67g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、盐酸（1.19g/mL）。

（3）纯铁溶液（10g/L）

1）准确称取10g纯铁（质量分数为99.98%，铝的质量分数小于0.01%），置于600mL烧杯中，加入50mL盐酸，缓慢加热至完全溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2）准确称取5g纯铁（质量分数为99.98%，铝的质量分数小于0.01%），置于600mL烧杯中，加入25mL盐酸，缓慢加热至完全溶解，加入25mL高氯酸，加热至冒高氯酸烟，冷却，加入50mL盐酸，待溶液澄清，再加入50mL水。

将盛有7.5g混合熔剂的铂坩埚置于1000℃高温炉中熔融，放置冷却，浸入上述铁溶液中，缓慢加热至熔块完全溶解，用水清洗坩埚并取出，冷却，移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（4）校准曲线底液　将盛有7.5g混合熔剂的铂坩埚置于1000℃高温炉中熔融，放置冷却，浸入盛有30mL盐酸、15mL高氯酸和50mL水的250mL烧杯中，缓慢加热至熔块完全溶解，用水清洗坩埚并取出，冷却，移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（5）铝标准溶液　准确称取1g除去表面氧化物的高纯金属铝（质量分数大于或等于99.9%），置于600mL烧杯中，加入30mL盐酸，加热至完全溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含铝1mg。

3. 仪器

原子吸收光谱仪，备有一氧化二氮-乙炔火焰燃烧器和铝空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

4. 分析步骤

（1）试样量　称取1.0g试样，精确至0.0001g。

（2）试样的处理　随同试样进行空白试验。在所有情况下除加入50mL铁溶液（10g/L）外，皆按相同分析步骤进行，并使用相同量的所有试剂。

（3）试样溶液的制备　将试样置于100mL铂皿中，加入10mL硝酸，逐渐缓慢滴加10mL氢氟酸，在室温下反应至停止冒气泡为止。

加入5mL高氯酸，加热至冒高氯酸烟至近干，冷却，向烧杯中加入30mL盐酸（若试样中硅含量大于或等于65%，则向得到的溶液中加入30mL铁溶液）。加热溶解盐类，用慢速定量滤纸过滤残渣，用250mL烧杯收集滤液，用约100mL温水洗涤残渣和滤纸。将滤纸和残渣移入铂坩埚中，先低温灰化后，于1000℃高温炉中灼烧15min，取出冷却，加入1.5g混合熔剂，于250℃电热板上加热15min后，置于1000℃高温炉

中熔融 15min，取出稍冷。

将坩埚放入盛有滤液的烧杯中，加入 15mL 盐酸，缓慢加热至熔块完全溶解。洗净并取出坩埚，加热调整溶液体积约为 60mL，冷却，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（4）测量　在原子吸收光谱仪上，用一氧化二氮-乙炔火焰和铝空心阴极灯，以绘制校准曲线的试剂空白溶液调零，于波长 309.3nm 处测量其吸光度。将试样溶液的吸光度减去随同试样空白溶液的吸光度，从校准曲线上查出铝的含量。

当试样中铝含量超过校准曲线范围时，用水稀释 2.5 ~ 10 倍后测定，或适当偏转燃烧器进行测定。

（5）校准曲线的绘制　向 8 个 100mL 容量瓶中分别加入 50.0mL 铁溶液和 20.00mL 校准曲线底液，然后按照表 2-19 分别加入铝标准溶液，用水稀释至刻度，混匀。按上述方法测量吸光度。每一溶液的吸光度减去零含量溶液的吸光度为净吸光度，以净吸光度为纵坐标，元素含量为横坐标，绘制校准曲线。或称取不同含量的同类标准物质按分析步骤操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

注意：当试液稀释时，校准曲线中铁量和酸度相应按稀释倍数减少，使其保持与被测试液一致。

表 2-19　铝标准溶液加入量对应的校准曲线校准点含量

铝标准溶液的体积/mL	相应铝的质量/mg	相当于试样中铝的含量		
		试样原溶液/(g/100mL)	试样原溶液稀释 2.5 倍/(g/250mL)	试样原溶液稀释 10 倍/(g/1000mL)
0	0	0	0	0
0.50	0.50	0.05	0.125	0.50
1.00	1.00	0.10	0.25	1.00
2.00	2.00	0.20	0.50	2.00
2.50	2.50	0.25	0.625	2.50
3.00	3.00	0.30	0.75	3.00
4.00	4.00	0.40	1.00	4.00
5.00	5.00	0.50	1.25	5.00

5. 结果计算

试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{(\rho_1-\rho_2)V}{mr}\times 10^{-4}$$

式中　ρ_1——从校准曲线上查得试样溶液中铝的质量浓度（μg/mL）；

ρ_2——从校准曲线上查得空白溶液中铝的质量浓度（μg/mL）；

V——试液的总体积（mL）；

r——分取试液比；

m——试样量（g）。

二、火焰原子吸收光谱法测定硅铁中钙元素的含量

1. 方法提要

试样用硝酸、氢氟酸分解、用高氯酸冒烟蒸干，在盐酸介质中以镧盐为释放剂，于原子吸收光谱仪波长 422.7nm 处，以空气-乙炔火焰测定钙的吸光度。

本方法适用于硅铁中钙含量为 0.050%～1.80%（质量分数）的测定。

2. 主要试剂

1）硝酸（1.42g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、盐酸（1+4）、高氯酸（1.67g/mL）、盐酸（1+99）。

2）抗坏血酸溶液（25g/L）。

3）镧溶液：称取 10g 氧化镧（质量分数为 99.99%），置于 250mL 烧杯中，加入 100mL 水，10mL 盐酸（1.19g/mL），置于电热板上加热至完全溶解，蒸发至约 5mL，取下加入 100mL 水溶解盐类，冷却，用水稀释至 500mL，混匀。此溶液 1mL 约含 0.017g 镧。

4）铁溶液：称取 14.5g 三氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$），置于 500mL 烧杯中，加入 200mL 水、10mL 盐酸（1.19g/L），溶解后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 3mg 铁。

5）钙标准溶液：称取 0.2497g 预先在 105～110℃的烘箱中烘至恒量的无水碳酸钙基准试剂，置于 250mL 的烧杯中，加入 30mL 水、10mL 盐酸（1.19g/mL），加热溶解后煮沸 2min，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 100μg 钙。

3. 仪器

铂皿，容积为 150～200mL；原子吸收光谱仪，带有空气-乙炔火焰燃烧器，钙空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

4. 分析步骤

（1）试样量　称取 0.1g 试样，精确至 0.0001g。

（2）试样的处理　随同试样进行空白试验。

（3）测定　将试样置于铂皿中，加入 3mL 硝酸，滴加 3mL 氢氟酸，置于电热板上加热溶解，加入 5mL 高氯酸，继续加热蒸发至干，取下冷却，加入 10mL 盐酸（1+4），加热溶解盐类，取下冷却，将溶液移入 200mL 容量瓶中，加入 10mL 抗坏血酸溶液（若试液中含 50mg 铁，则加入 20mL 抗坏血酸溶液），混匀，加入 10.00mL 镧溶液，用水稀释至刻度，混匀。将溶液在原子吸收光谱仪波长 422.7nm 处，用空气-乙炔火焰，以水调零，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制

1）低含量校准曲线的绘制：移取 0mL、1.50mL、3.00mL、4.50mL、6.00mL、7.50mL、9.00mL 钙标准溶液，分别置于一组 200mL 容量瓶中。

2）高含量校准曲线的绘制：移取 0mL、3.00mL、6.00mL、9.00mL、12.00mL、15.00mL、18.00mL 钙标准溶液，分别置于一组 200mL 容量瓶中。

向上述校准曲线系列溶液中加入与试样中铁含量相当的铁溶液，加入 10mL 抗坏血酸溶液，混匀。加入 10.00mL 镧溶液，用盐酸（1+99）稀释至刻度，混匀。测定校准溶液的吸光度，减去零含量溶液的吸光度，以钙的含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

从高含量校准曲线系列溶液中各取 50mL 溶液，分别置于一组 100mL 容量瓶中，补加 2.5mL 镧溶液，用盐酸（1+99）稀释至刻度，混匀，测定吸光度，减去零含量溶液的吸光度，以钙的含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

5. 结果计算

试样中钙的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ca})=\frac{(\rho_1-\rho_2)V}{mr}\times10^{-4}$$

式中 ρ_1——从校准曲线上查得试样溶液中钙的质量浓度（μg/mL）；

ρ_2——从校准曲线上查得空白溶液中钙的质量浓度（μg/mL）；

V——试液的总体积（mL）；

r——分取试液比；

m——试样量（g）。

三、ICP-AES 法测定硅铁中铝、钙、锰、铬、钛、铜、磷和镍的含量

1. 方法提要

试样用硝酸、氢氟酸和盐酸分解，高氯酸冒烟驱尽硅和氟，盐酸溶解盐类，将试液稀释至一定体积，用电感耦合等离子体发射光谱仪测量溶液中分析元素的发射光谱强度或对钇的相对强度，在校准曲线上计算各元素的质量分数。

各元素测定范围和推荐的分析线波长见表 2-20。

表 2-20 各元素测定范围和推荐分析线波长

分析元素	测定范围（质量分数,%）	波长/nm
Al	0.01~3.00	394.401，396.152
Ca	0.01~2.50	393.366，317.933
Mn	0.01~1.00	257.610，279.827
Cr	0.005~0.50	357.869，283.563
Ti	0.005~0.10	334.941，336.121
Cu	0.005~0.10	324.754，223.008
P	0.005~0.10	178.287，213.618
Ni	0.005~0.10	231.604，221.647
Y	—	224.306，324.228，371.030

2. 主要试剂

1）硝酸（1.42g/mL），氢氟酸（1.15g/mL）、盐酸（1.19g/L）和盐酸（1+3）。

2）氩气，纯度大于 99.99%；用于分光室吹扫的氩气或氮气纯度应大于99.999%。

3）标准储备溶液

① 铝、钙、锰、铬的标准储备溶液：1.00mg/mL 和 50μg/mL。

② 钛、铜、磷、镍的标准储备溶液：0.50mg/mL 和 50μg/mL。

③ 钇标准储备溶液：200.0μg/mL。

④ 钛、铜、磷、镍混合标准储备溶液：50μg/mL。

4）纯铁（质量分数大于 99.98% 或分析元素含量已知）。

3. 仪器

1）单标线移液管、分度移液管和单刻度容量瓶。

2）ICP 光谱仪：采用的电感耦合等离子体发射光谱仪应满足 ICP-AES 分析方法通则对仪器的要求，本方法的推荐分析谱线见表 2-20。选择分析谱线时，应尽量避免共存元素对待测元素的光谱干扰，必要时采用基体匹配或干扰系数校正法进行校正。

4. 分析步骤

（1）试样量　称取 0.5g 试样，精确至 0.0002g。

（2）试样溶液的制备　将试样置于 200mL 聚四氟乙烯烧杯中（随同试样进行空白试验），用少量水湿润，加 10mL 硝酸，用塑料管小心滴加约 5mL 氢氟酸，至激烈反应停止，加入 5mL 盐酸，缓慢加热至试样溶解完全，加约 8mL 高氯酸，低温加热至冒高氯酸烟，用水冲洗杯壁，继续低温加热冒烟至剩 2～3mL 溶液，稍冷，加 20mL 盐酸，加热溶解盐类，冷却至室温，将试液移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。若用内标法测量，在稀释之前，应加入 5.00mL 钇标准溶液。

注意：高氯酸冒烟时应保持较低的温度（200℃左右），不能冒浓白烟，否则会造成钙的损失。

（3）校准溶液的制备

1）用标准溶液绘制校准曲线：用相当于试样中铁量的纯铁代替试样，按照上述试样溶液制备过程操作，在最终稀释到 100mL 以前，加入各分析元素的标准溶液。其浓度范围要覆盖所分析元素的浓度范围，每一条校准曲线均需要由 5 个以上的测量点绘制而成，并呈合适的梯次。

注意：铁的质量分数为 20%～30% 硅铁的分析，可采用 0.12g 纯铁代替试样（相当于试样含 24% 的铁和 75% 左右的硅）。

为使校准溶液的离子浓度基本一致，某一校准溶液中各分析元素不应都是最高或最低的。如果由于浓度过高使得校准曲线呈非线性，则使用次灵敏线或者适当稀释试样溶液和校准溶液。

注意：虽然 ICP 光谱测量线性范围较宽，但是当分析元素含量跨度较大时，仍建议高含量范围和低含量范围分段绘制校准曲线，这样有利于低含量元素的测量。如果

只需要测量铝、钙、锰、铬、铁、铜、磷和镍等元素中的某一个或几个元素的含量，可只配制需要测量的元素的混合校准溶液。

2）采用同类标准物质溶液绘制校准曲线：称取0.5000g数个与被测试样同类的标准物质，各被测元素有4个以上测量点，其含量尽可能呈梯度分布并覆盖被测样品的含量。将称取的标准物质置于数个200mL聚四氟乙烯烧杯中，按分析步骤操作。

（4）测量

1）仪器准备

① 开启ICP光谱仪，预热1h以上。

② 按照仪器操作说明对仪器工作条件进行优化，选择合适的分析条件。

③ 准备校准曲线绘制、测量及统计计算等软件。

④ 按下点火键，点火后确认仪器运行参数在正常范围内，雾化系统及等离子火焰工作正常，稳定20min。

2）校准曲线的绘制：于ICP光谱仪上，测量校准曲线各元素校准溶液的光谱强度（或相对强度），每个溶液重复测量2次或3次，计算其平均值。以校准溶液元素的浓度（或含量）为横坐标，光谱强度（或相对强度）的平均值为纵坐标，绘制各测量元素的校准曲线。各校准曲线相关系数应大于0.999。

3）试样溶液的测定：测量试样溶液中待测元素的光谱强度（或相对强度），重复测量2次或3次，由校准曲线计算待测元素的质量分数。

四、火焰原子吸收光谱法测定钛铁、钼铁中铜元素的含量

1. 方法提要

试样用硝酸、氢氟酸、硫酸分解，硫酸冒烟至近干。在硝酸介质中，于原子吸收光谱仪波长327.4nm或324.8nm处，用空气-乙炔火焰，铜空心阴极灯作光源，测定其吸光度，通过校准曲线计算试样中铜的含量。

本方法适用于钛铁、钼铁中铜含量为0.10%～1.20%（质量分数）的测定。

2. 主要试剂

1）氢氟酸（1.15g/mL）、硝酸（1+1）、硫酸（1+4）。

2）铁溶液（约10mg/mL）：称取硝酸铁15g（Cu的质量分数小于或等于0.005%），放入400mL烧杯中，加入少许水，用10mL硝酸（1+1）低温加热至完全溶解，冷却至室温，移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

3）铝溶液（1mg/mL）：称取1.000g高纯金属铝（质量分数大于或等于99.9%），置于300mL锥形瓶中，加入100mL盐酸（1+1），低温加热溶解后，取下，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4）钛溶液（约20mg/mL）：取三氯化钛（15%～20%）溶液100mL置于250mL容量瓶中，加入10mL硝酸（1+1），以水稀释至刻度，混匀。用时配制。

5）铜标准溶液（1.00mg/mL和100μg/mL）：称取1.0000g铜［$w(Cu)\geq$ 99.9%］，置于200mL烧杯中，加入25mL硝酸（1+1），加热溶解并煮沸除去氮的

氧化物，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铜。

移取10.00mL上述1.00mg/mL铜标准溶液置于100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg铜。

3. 仪器

原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔火焰燃烧器和铜空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

4. 分析步骤

（1）试样量　根据试样中铜含量称取0.1～0.5g试样，精确至0.0001g。

（2）试样的处理　随同试样进行空白试验。将试样置于铂皿中，加入10mL硝酸（1+1），分数次缓慢滴加1～2mL氢氟酸（溶解钼铁时可不加），低温加热使试样溶解后，取下，加入10mL硫酸（1+4），加热至硫酸冒烟至近干，取下稍冷，加入10mL硝酸（1+1），加热溶解盐类，取下，冷却至室温，过滤，将滤液和洗液收集于100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，弃去残渣。

（3）测量　在原子吸收光谱仪上，以空气-乙炔火焰，在波长327.4nm或324.8nm处，以水调零点，测量试样溶液的吸光度和随同试样空白溶液的吸光度，从校准曲线上计算得出铜的含量。

（4）校准曲线的绘制

1）钛铁：向6个100mL容量瓶中分别加入4.00mL钛溶液、10.00mL铝溶液和5.00mL铁溶液，然后依次加入适当体积的铜标准溶液（其浓度范围要覆盖所分析元素的浓度范围，每一校准曲线需要由5个以上的测量点绘制而成，并呈合适的梯次），加入10mL硝酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀。

2）钼铁：向6个100mL容量瓶中分别加入10.00mL铁溶液，然后依次加入适当体积的铜标准溶液（其浓度范围要覆盖所分析元素的浓度范围，每一校准曲线需要由5个以上的测量点绘制而成，并呈合适的梯次），加入10mL硝酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀。

按以上操作测量吸光度。每一溶液的吸光度减去零含量溶液的吸光度为净吸光度，以净吸光度为纵坐标，铜元素含量为横坐标，绘制校准曲线。或称取不同含量的同类标准物质按分析步骤操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

5. 结果计算

试样中铜的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cu})=\frac{(\rho-\rho_0)V}{m}\times10^{-4}$$

式中　ρ——从校准曲线上查得试样溶液中铜的质量浓度（μg/mL）；

ρ_0——从校准曲线上查得空白溶液中铜的质量浓度（μg/mL）；

V——试液的总体积（mL）；

m——试样量（g）。

五、火焰原子吸收光谱法测定钨铁中铜元素的含量

1. 方法提要

试样以草酸-过氧化氢分解后，在一定酸度下，于原子吸收光谱仪波长 324.7nm 处，用空气-乙炔火焰，铜空心阴极灯作光源，测定其吸光度，通过校准曲线计算试样中铜的含量。

本方法适用于钨铁中铜含量为 0.020% ~0.25%（质量分数）的测定。

2. 主要试剂

1）金属钨粉：固体，铜含量小于 0.005%（质量分数）。

2）草酸：固体。

3）过氧化氢（1.13g/mL）、盐酸（1+1）、硝酸（1+1）。

4）铁溶液（20mg/mL）：称取 10.00g 高纯铁（铜质量分数小于 0.005%）置于 500mL 烧杯中，加入 40mL 盐酸（1+1）、200mL 水，加热溶解完全，冷却，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5）铜标准溶液（0.50mg/mL 和 50.0μg/mL）：称取 0.5000g 纯铜，置于 400mL 烧杯中，加入 30mL 硝酸（1+1），盖上表面皿，低温加热溶解，取下冷却，加入约 50mL 水溶解盐类，冷却，移入 1000mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 0.50mg 铜。

移取 10.00mL 铜标准溶液（0.50mg/mL），置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 50.0μg 铜。

3. 仪器

原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔火焰燃烧器和铜空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

4. 分析步骤

（1）试样量　根据试样中铜含量称取 0.1 ~0.5g 试样，精确至 0.0001g。

（2）试样的处理　称取近似于试样中钨含量的金属钨粉并移取近似于试样中铁含量的铁溶液，随同试样进行空白试验。

将试样置于 250mL 烧杯中，加入 4.0g 草酸、20mL 过氧化氢，盖上表皿，低温加热溶解，蒸发至近干，取下冷却，用水冲洗表皿及烧杯内壁，加入 5mL 盐酸（1+1），加热溶解盐类，取下冷却，移入 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

（3）测量　将试样溶液干过滤，或取上层清液在原子吸收光谱仪上，于波长 324.7nm 处，以空气-乙炔火焰，用水调零点，测量试样溶液的吸光度和随同试样空白溶液的吸光度，从校准曲线上计算得出铜的含量。

（4）校准曲线的绘制　按空白试验称取近似于试样中钨含量的金属钨粉，并移取近似于试样中铁含量的铁溶液，（试样量为 0.50g 时加入 5mL，试样量为 0.20g 时加入 2mL，试样量为 0.10g 时加入 1mL），分别置于一组 100mL 容量瓶中，依次加入 0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 铜标准溶液（50.0μg/mL），用水稀释至刻度，混匀，按以上方法测量吸光度。每一溶液的吸光度减去零含量溶液的吸光度为

净吸光度，以净吸光度为纵坐标，铜元素含量为横坐标，绘制校准曲线。或称取不同含量的同类标准物质按分析步骤操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

5. 结果计算

试样中铜的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cu})=\frac{(\rho-\rho_0)V}{m}\times10^{-4}$$

式中　ρ——从校准曲线上查得试样溶液中铜的质量浓度（μg/mL）；

ρ_0——从校准曲线上查得空白溶液中铜的质量浓度（μg/mL）；

V——试液的总体积（mL）；

m——试样量（g）。

六、火焰原子吸收光谱法测定钨铁中锰元素的含量

1. 方法提要

试样以草酸-过氧化氢分解后，在一定酸度下，当二氯化锶存在时，于原子吸收光谱仪波长279.5nm处，用空气-乙炔火焰，锰空心阴极灯作光源，测定其吸光度，通过校准曲线计算试样中锰的含量。

本方法适用于钨铁中锰含量为0.05%~0.70%（质量分数）的测定。

2. 主要试剂

1）金属钨粉：固体，锰含量小于0.005%（质量分数）。

2）草酸：固体。

3）盐酸（1.19g/mL）、盐酸（1+1）、盐酸（2+98）。

4）过氧化氢（1.10g/mL）。

5）二氯化锶溶液（50g/L）：称取50g六水合二氯化锶（$SrCl_2\cdot6H_2O$），置于烧杯中，用适量水溶解，并用水稀释至1000mL，混匀。

6）铁溶液：称取5.00g高纯铁（锰的质量分数小于0.005%）置于500mL锥形瓶中，加入20mL盐酸（1.19g/mL）、150mL水，加热溶解完全，冷却，移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含10mg铁。

7）锰标准溶液（1.00mg/mL和50.0μg/mL）：称取1.000g金属锰［质量分数大于99.9%，预先在硫酸（5+95）中清洗除去表面氧化物，取出，立即用水清洗干净，并用无水乙醇冲洗2次或3次，自然干燥后使用］，置于500mL烧杯中，加入20mL盐酸（1.19g/mL），加热溶解，蒸发至近干，用盐酸（2+98）溶解后，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，以盐酸（2+98）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1.000mg锰。

分取25.00mL上述锰标准溶液置于500mL容量瓶中，用盐酸（2+98）稀释至刻度。此溶液1mL含50.00μg锰。

3. 仪器

原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔火焰燃烧器和锰空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

4. 分析步骤

（1）试样量　试样中锰的质量分数为0.05%～0.30%时，称取0.2g（精确至0.0001g）；试样中锰的质量分数为0.30%～0.70%时，称取0.1g（精确至0.0001g）。

（2）试样的处理　称取近似于试样中钨含量的金属钨粉，并移取近似于试样中铁含量的铁溶液，随同试样进行空白试验。

将试样置于250mL锥形瓶中，加入3～5mL水、2g草酸、8mL过氧化氢，低温加热使试样溶解完全，取下，加入5mL盐酸（1+1）、50mL水，加热溶解盐类，然后加入5mL二氯化锶溶液，冷却至室温，移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（3）测量　将试样溶液干过滤或取上层清液在原子吸收光谱仪上，于波长279.5nm处，以空气-乙炔火焰，用水调零点，测量试样溶液的吸光度和随同试样空白溶液的吸光度，从校准曲线上计算得出锰的含量。

（4）校准曲线的绘制　按空白试验称取近似于试样中钨含量的金属钨粉，并移取近似于试样中铁含量的铁溶液各6份，分别置于一组200mL容量瓶中，依次加入0mL、3.00mL、6.00mL、9.00mL、12.00mL、15.00mL锰标准溶液（50.0μg/mL），用水稀释至刻度，混匀，按上述方法测量吸光度。每一溶液的吸光度减去零含量溶液的吸光度为净吸光度，以净吸光度为纵坐标，锰元素含量为横坐标，绘制校准曲线。或称取不同含量的同类标准物质按分析步骤操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

5. 结果计算

试样中锰的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mn})=\frac{(\rho-\rho_0)V}{m}\times10^{-4}$$

式中　ρ——从校准曲线上查得试样溶液中锰的质量浓度（μg/mL）；

ρ_0——从校准曲线上查得空白溶液中锰的质量浓度（μg/mL）；

V——试液的总体积（mL）；

m——试样量（g）。

七、火焰原子吸收光谱法测定钒铁中锰元素的含量

1. 方法提要

试样用硝酸-氢氟酸分解后，在盐酸介质中，当二氯化锶存在时，于原子吸收光谱仪波长279.5nm处，用空气-乙炔火焰，锰空心阴极灯作光源，测定其吸光度，通过校准曲线计算试样中锰的含量。

本方法适用于钒铁中锰含量为0.10%～1.00%（质量分数）的测定。

2. 主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1+1）、高氯酸（1.67g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、盐酸（1+1）。

2）二氯化锶溶液（50g/L）：称取50g六水合二氯化锶（$SrCl_2 \cdot 6H_2O$）置于烧杯中，用适量水溶解，以水稀释至1000mL。

3）钒溶液：称取3.5704g高纯五氧化二钒（质量分数大于或等于99.99%）置于

400mL 烧杯中，用少许水浸润后，加入 50mL 盐酸，盖上表面皿，加热溶解完全后，冷却至室温，移入 200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 10mg 钒。

4）铁溶液：10mg/mL。

5）锰标准溶液（100μg/mL 和 10μg/mL）：称取 0.1000g 金属锰［质量分数大于 99.9%，预先在硫酸（5+95）中清洗除去表面氧化物，取出，立即用水洗涤干净，并用无水乙醇冲洗 2 次或 3 次，自然干燥后使用］，置于 250mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸（1+1），加热溶解，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 100μg 锰。

移取 10.00mL 上述锰标准溶液置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 10μg 锰。

3. 仪器

原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔火焰燃烧器和锰空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

4. 分析步骤

（1）试样量　称取 0.10g 试样，精确至 0.0001g。试样应通过 0.177mm 筛孔。

（2）试样的处理　随同试样进行空白试验。

将试样置于 300mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 10mL 硝酸（1+1）、2mL 氢氟酸和 2mL 高氯酸，于电热板上低温加热（电热板温度不得超过 350℃），冒烟至近干，取下，加入 10mL 盐酸（1+1），加热溶解盐类，取下，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，加入 6mL 二氯化锶溶液，用水稀释至刻度，混匀，待测。

（3）测量　将试样溶液在原子吸收光谱仪上，于波长 279.5nm 处，以空气-乙炔火焰，用水调零点，测量试样溶液的吸光度和随同试样空白溶液的吸光度，从校准曲线上计算得出锰的含量。

注意：试样中锰的质量分数大于 0.20% 时，分取 20.00mL 试样溶液置于 100mL 容量瓶中，加入 6mL 二氯化锶溶液和 8mL 盐酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀。

（4）校准曲线的绘制　向 7 个 300mL 聚四氟乙烯烧杯中，分别加入 0mL、1.00mL、2.00mL、5.00mL、10.00mL、15.00mL、20.00mL 锰标准溶液（10μg/mL），按表 2-21 分别加入与测量的试样溶液基体组成相近的钒溶液、铁溶液。

表 2-21　校准曲线的基体溶液加入量

钒含量（质量分数,%）	校准曲线的基体溶液加入量/mg	
	钒溶液加入量	铁溶液加入量
≥40～50	45	55
>50～75	60	40
>75	80	20

以下按试样溶液加入 10mL 硝酸（1+1）以后的步骤进行，并测量吸光度。每一溶液的吸光度减去零含量溶液的吸光度为净吸光度，以净吸光度为纵坐标，锰元素含

量为横坐标，绘制校准曲线。或称取不同含量的同类标准物质按分析步骤操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

5. 结果计算

试样中锰的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mn})=\frac{(\rho-\rho_0)VV_2}{mV_1}\times10^{-4}$$

式中 ρ——从校准曲线上查得试样溶液中锰的质量浓度（μg/mL）；

ρ_0——从校准曲线上查得空白溶液中锰的质量浓度（μg/mL）；

V——试样溶液的定容体积（mL）；

V_2——最终测量试样溶液的体积（mL）；

V_1——试样溶液的分取体积（mL）；

m——试样量（g）。

八、火焰原子吸收光谱法测定镍铁中钴元素的含量

1. 方法提要

试样用硝酸-盐酸混合酸分解，高氯酸脱水沉淀硅，过滤硅沉淀，向滤液中加入镧消除电离干扰，用水稀释至一定体积，于原子吸收光谱仪波长240.7nm处，用空气-乙炔火焰，钴空心阴极灯作光源，测定其吸光度，通过校准曲线计算试样中钴的含量。

本方法适用于镍铁中钴含量为0.025%~2.5%（质量分数）的测定。

2. 主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）、硝酸（1+1）、氢氟酸（1+1）、盐酸（1+9）。

2）镧溶液：称取250g六水合氯化镧（$LaCl_3\cdot6H_2O$）置于600mL烧杯中，加入25mL盐酸（1.19g/mL）及300mL水，搅拌至完全溶解，必要时，过滤于500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液镧的质量浓度为200g/L。

3）镍铁基体溶液

① 称取12.0g高纯镍粉（钴的质量分数小于0.001%）置于800mL烧杯中，加入50mL水和50mL硝酸（1.42g/mL），待起始反应平息后，搅拌并加热至完全溶解，稀释至约250mL。

② 称取28.0g高纯铁粉（钴的质量分数小于0.001%）置于800mL烧杯中，加入100mL盐酸（1+1），小心地加入50mL硝酸（1.42g/mL），加热至铁粉完全溶解并氧化，稀释至约250mL。

③ 小心地将上述镍溶液和铁溶液混合，过滤于1000mL单刻度容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL约含12mg镍和28mg铁。

4）钴标准溶液：称取0.500g高纯钴粉（质量分数大于或等于99.9%），精确至0.0001g，置于600mL烧杯中，加入40mL硝酸（1+1），加热至完全溶解，微沸驱除氮的氧化物，冷却，移入含有160mL硝酸（1+1）的1000mL单刻度容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液含钴0.5mg/L。

3. 仪器

原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔火焰燃烧器和钴空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

4. 分析步骤

（1）试样量　称取4.0g试样，精确至0.001g。

（2）试样的处理　随同试样进行空白试验。

将试样置于600mL烧杯中，加入50mL硝酸（1+1）及25mL水溶解试样，盖上表面皿，缓慢加热，至试样尽可能溶解完全。

注意：对硅质量分数大于或等于1%的镍铁样品，使用聚四氟乙烯烧杯，依次加入25mL水、40mL硝酸（1+1）和10mL盐酸（1.19g/mL）溶解试样。为使试样溶解完全，在起泡结束时加入10mL氢氟酸（1+1）及40mL高氯酸，加热至冒高氯酸烟，放置冷却，将溶液转移至玻璃烧杯中，加热至冒浓厚的高氯酸烟，在此温度下回流20min，以下按照 下面的“从电炉上取下烧杯……”进行后续操作。

试样溶解后，加入40mL高氯酸，加热至冒浓厚的高氯酸烟，在此温度下回流20min，从电炉上取下烧杯，放置冷却，加入20mL盐酸（1.19g/mL）及200mL温水，用中速滤纸过滤硅，收集滤液于1000mL单刻度容量瓶中，清洗烧杯并用盐酸（1+9）冲洗滤纸和硅沉淀3次，然后用温水冲洗4次，弃去硅沉淀，向滤液中加入50mL镧溶液，用水稀释至刻度，混匀（试验溶液A）。

（3）校准曲线溶液的制备

1）A组：移取6份50.0mL的镍铁基体溶液，分别置于150mL烧杯中，用滴定管分别准确加入0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、5.00mL和10.00mL钴标准溶液（0.5mg/L），加入20mL高氯酸，加热至刚刚冒白烟，冷却，加入50mL水，移入含有10mL盐酸（1.19g/mL）的500mL单刻度容量瓶中，加入25mL镧溶液，用水稀释至刻度，混匀。

2）B组：移取6份5mL的镍铁基体溶液，分别置于150mL烧杯中，以下按A组溶液的制备方法操作。

（4）校准与测定

1）估计钴的质量分数为0.025%~0.25%时，测定试验溶液A和A组校准曲线溶液：在原子吸收光谱仪上，于波长240.7nm处，以空气-乙炔火焰，用水调零点，测量试验溶液A、A组校准曲线溶液和随同试样空白溶液的吸光度。

2）估计钴的质量分数为0.25%~2.5%时：用移液管移取25.0mL试验溶液A至250mL单刻度容量瓶中，加入12mL镧溶液、10mL高氯酸及5mL盐酸（1.19g/mL），用水稀释至刻度，混匀（试验溶液B）。按相同步骤制备空白溶液。

测定试验溶液B和B组校准曲线溶液：在原子吸收光谱仪上，于波长240.7nm处，以空气-乙炔火焰，用水调零点，测量试验溶液B、B组校准曲线溶液和空白溶液的吸光度。

（5）校准曲线的绘制　以各校准曲线的吸光度减去空白溶液的吸光度所得的净吸

光度为纵坐标，以钴的含量为横坐标，绘制校准曲线。或称取不同含量的同类标准物质按分析步骤操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

5. 结果计算

由校准曲线计算试验溶液及空白溶液中的钴含量。试样中钴的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Co}) = \frac{(\rho - \rho_0)Vf}{m} \times 10^{-4}$$

式中 ρ——从校准曲线上查得试样溶液中钴的质量浓度（μg/mL）；

ρ_0——从校准曲线上查得空白溶液中钴的质量浓度（μg/mL）；

V——试验溶液的体积（mL）；

f——试验溶液的稀释系数（对试验溶液 B，稀释系数为 10）；

m——称取的试样量（g）。

第三章

非铁金属及其合金的分析方法

非铁金属又称为有色金属，是指除铁、锰、铬及其合金以外的金属。非铁金属及其合金用途非常广泛，本章介绍几种常用非铁金属及其合金的分析方法，包括铜及铜合金、铝及铝合金、锌及锌合金、锡及锡合金、铅及铅合金、钛及钛合金、镁及镁合金、镍及镍合金。

第一节　铜及铜合金的分析方法

纯铜一般由电解法制得，又称为电解铜，因其颜色为紫色，故又称为紫铜。铜合金的种类很多，以铜和锌为主要成分的各种黄铜有普通黄铜、铅黄铜、锡黄铜、镍黄铜、锰黄铜、硅黄铜等，以铜和锡或其他代锡元素为主要成分的各种青铜有锡青铜、铅青铜、铍青铜、铝铁青铜、铬青铜等，以铜和镍为主要成分的白铜有普通白铜、锌白铜、锰白铜、铁白铜等。按其用途，铜合金又可分为变形加工类铜合金和铸造类铜合金等。

铜及铜合金的分析项目及分析方法，因其品种不同而异。纯铜以恒电流电解法测定其纯度；铜合金中的铜可采用碘量法或络合滴定法测定；其他合金元素或杂质元素视其含量不同，分别采用滴定法、光度法或光谱法测定。

一、铜的测定

1. 直接电解-原子吸收光谱法

（1）方法提要　试样用硝酸和氢氟酸溶解后，以过氧化氢还原氮的氧化物，加入铅以降低阳极上铂的损失，电解使铜在铂阴极上析出，将阴极烘干后称量。电解液中残留的铜量用火焰原子吸收光谱法测定。

本方法适用于铜及铜合金中铜含量的测定，测定范围为50.00%～99.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）无水乙醇。

2）氢氟酸（1.13g/mL）。

3）硝酸（1+1）。

4）过氧化氢（1+9）。

5）氯化铵溶液（0.02g/L）。

6）硝酸铅溶液（10g/L）。

7）铜标准储存溶液：称取1.0000g纯铜（铜的质量分数大于或等于99.95%）置于250mL烧杯中，加入40mL硝酸（1+1），盖上表面皿，加热至完全溶解，煮沸除去氮的氧化物，用水洗涤表面皿及杯壁，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铜。

8）铜标准溶液：移取10.00mL铜标准储存溶液（1mg/mL）置于500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含20μg铜。

（3）分析步骤

1）试样量：试样为厚度小于或等于1mm的碎屑，称取2.000g试样，精确至0.0001g。

2）测定：独立地进行两次测定，取其平均值。随同试样做空白试验（可不进行电解）。

将试样置于250mL聚四氟乙烯烧杯中，加入2mL氢氟酸、30mL硝酸（1+1），盖上表面皿，待反应接近结束时，在不高于80℃下加热至试样完全溶解，加入25mL过氧化氢（1+9）、3mL硝酸铅溶液，以氯化铵溶液洗涤表面皿和杯壁并稀释至约150mL。

将铂阳极和精确称量过的铂阴极安装在电解器上，使网浸没在溶液中，用剖开的聚四氟乙烯皿或聚丙烯皿盖上烧杯，在搅拌下进行电解（电流密度为1.0A/dm^2），电解至铜的颜色褪去，以水洗涤表面皿、杯壁和电极杆，继续电解30min。若新浸没的电极部分无铜析出，表示已电解完全。不切断电源，慢慢地提升电极或降低烧杯，立即用两杯水依次淋洗电极，迅速取下铂阴极，并依次浸入两杯无水乙醇中，立即放入105℃的恒温干燥箱中干燥3~5min，然后取出置于干燥器中，冷却至室温后称重。

将电解析出铜后的溶液及第一杯洗涤电极的水分别移入2个300mL烧杯中，盖上表面皿，低温蒸发至体积约为80mL，冷却，合并溶液并移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。若残铜量大于0.0005g，则移取25.00mL溶液，置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长324.7nm处，与标准溶液系列同时，以水调零，测量试液的吸光度。所测吸光度减去随同试样空白溶液的吸光度，从校准曲线上查出相应的铜的质量浓度。

3）校准曲线的绘制：移取0mL、2.50mL、5.00mL、7.50mL、10.00mL、12.50mL铜标准溶液（20μg/mL），置于一组100mL容量瓶中，分别加入5mL硝酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀。在与试样溶液相同的测定条件下，测量标准溶液系列的吸光度，减去标准溶液系列中“零”含量溶液的吸光度，以铜的质量浓度为横坐标，以吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　铜的质量分数的计算公式为

$$w(Cu)=\left[\frac{(m_1-m_2)}{m_0}+\frac{\rho V_0 V_2\times 10^{-6}}{m_0 V_1}\right]\times 100\%$$

式中　m_1——铂阴极与沉积铜的总质量（g）；

m_2——铂阴极的质量（g）；

ρ——自校准曲线上查得的铜的质量浓度（μg/mL）；

V_0——电解后残留铜溶液稀释的总体积（mL）；

V_2——分取部分残留铜溶液稀释后的体积（mL）；

V_1——分取部分残留铜溶液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

2. 电解-分光光度法

（1）方法提要　试样用混合酸溶解，调整溶液体积后，用小电流进行电解。电解终止后，用水和无水乙醇洗涤铂阴极，干燥、冷却后称量。电解后的溶液用分光光度法测得残留的铜量给予补正后，求得铜的总量。

本方法适用于铜及加工铜中铜含量的测定，测定范围为>99.00%~99.98%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）无水乙醇。

2）硝酸（1+1）。

3）氨水（1+1）。

4）混合酸：7单位体积硝酸（1.42g/mL）、10单位体积硫酸（1.84g/mL）与25单位体积水混匀，冷却，从中取42mL置于500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5）柠檬酸铵溶液（500g/L）。

6）双环己酮草酰二腙（BCO）（1g/L）：称取BCO 0.5g置于300mL烧杯中，加入50mL无水乙醇，用200mL温水溶解后移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

7）中性红乙醇溶液（1g/L）。

8）铜标准储存溶液：称取0.1000g纯铜（铜的质量分数大于或等于99.95%）置于150mL烧杯中，加入10mL硝酸（1+1），低温加热至铜溶解完全，煮沸除去氮的氧化物，以水洗涤表面皿及杯壁，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg铜。

9）铜标准溶液：移取10.00mL铜标准储存溶液置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含10μg铜。

（3）分析步骤

1）试样量：试样为厚度小于或等于1mm的碎屑（若试样发生氧化，需除去氧化物），称取5.005~5.007g，精确至0.0001g。

2）测定：称取试样后，放上铂阴极，称量试样与铂阴极的总质量。取出铂阴极，放入干燥器中，将试样置于250mL高型烧杯中，盖上表面皿，沿杯口缓慢加入42mL混合酸，冷溶至反应近乎停止。

将烧杯于80～90℃下加热至试样完全溶解，继续加热1.5～2h以驱除氮的氧化物，取下稍冷，以水洗涤杯壁及表面皿并稀释溶液体积至约150mL，放入磁力搅拌棒，将烧杯置于电解仪托盘上，开动搅拌装置，将溶液搅拌均匀后停止搅拌。

将铂阴极和铂阳极在电解仪上安装妥当并放入溶液中，使铂电极靠近烧杯底部，以两块半片表面皿盖好高型烧杯，在阴极表面约为0.6A/dm^2的电流密度下电解至溶液呈无色（时间约为17h），用水洗涤两块半片表面皿、杯壁及电解杆，降低电流密度至0.3A/dm^2，继续电解至新被水浸没的电极杆不再沉积出铜时为止。不切断电源，迅速取下高型烧杯并换以盛有约180mL水的高型烧杯，继续电解15min，然后立即提取出铂阴极并浸入另一只盛满水的250mL烧杯中，上下移动3次，关闭电源，取下电极，放入盛有无水乙醇的烧杯中，取出后立即放入105℃电热恒温干燥箱中干燥3～5min，取出并置于干燥器中冷却至室温，称量电解沉积后的铂阴极。

用分光光度法测定电解后溶液中的残留铜量。

移取与试样溶液相同的混合酸置于50mL容量瓶中，随同试样做空白试验。

将电解后的电解液和电解15min的一杯水，置于500mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，从中移取10.00～20.00mL置于50mL容量瓶中，加入2mL柠檬酸铵溶液，以水稀释至25mL，加入2滴或3滴中性红乙醇溶液，用氨水溶液（1+1）中和至红色溶液褪去并过量1.0mL，加入8.0mL双环己酮草酰二腙溶液，以水稀释至刻度，混匀，静置20min。

移取20.0mL混合酸6份，置于一组50mL容量瓶中，分别加入0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL铜标准溶液（10μg/mL），按待测溶液处理。将部分溶液移入2cm吸收皿中，以随同试样的空白溶液为参比，于分光光度计波长600nm处测量吸光度，以铜的质量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。从校准曲线上查出待测溶液中铜的质量。

（4）结果计算　铜的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cu}) = \left[1 - \frac{(m_1 - m_2)}{m_0} + \frac{m_3 V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1}\right] \times 100\%$$

式中　m_1——试样与铂阴极的总质量（g）；

m_2——电解后铂阴极与沉积铜的总质量（g）；

m_3——自校准曲线上查得的铜的质量（μg）；

V_0——电解后残留铜溶液稀释的总体积（mL）；

V_1——分取残留铜溶液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

二、磷的测定

1. 磷钼杂多酸-结晶紫分光光度法

（1）方法提要　试样用硝酸-硫酸混合酸溶解，驱逐氮的氧化物，以1～2A/dm^2的电流密度电解除铜，于稀硫酸介质中，在聚乙烯醇存在的情况下，磷钒铝杂多酸与结晶紫形成红色离子络合物，于分光光度计波长545nm处测量其吸光度。

本方法适用于铜及铜合金中磷含量的测定，测定范围为0.00005%～0.0005%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硝酸（1+1）。

2）硫酸（0.5mol/L）。

3）混合酸：5单位体积硝酸（1.42g/mL）、2单位体积硫酸（1.84g/mL）和13单位体积水混匀。

4）硫酸钾溶液（100g/L）。

5）还原液：称取1g亚硫酸氢钠、0.1g硫代硫酸钠，溶于200mL水中，混匀。

6）钼酸铵-偏钒酸铵混合液：将26mL钼酸铵溶液（40g/L）与14mL偏钒酸铵溶液（2g/L）混合，用水稀释至1000mL，储存于聚乙烯塑料瓶中。

7）聚乙烯醇溶液（5g/L）。

8）结晶紫溶液（0.5g/L）。

9）磷标准储存溶液：称取0.4394g磷酸二氢钾（KH_2PO_4，预先经100～105℃烘干并置于干燥器中冷却至室温），置于250mL烧杯中，加水溶解，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg磷。

10）磷标准溶液：移取10.00mL磷标准储存液置于1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1μg磷。

（3）分析步骤

1）试样量：试样为厚度小于或等于1mm的碎屑，磷的质量分数为0.00005%～0.0001%时，称取2.000g试样，磷的质量分数为0.0001%～0.0005%时，称取1.000g试样，均精确至0.0001g。

2）测定（随同试样做空白试验）：将试样置于250mL高型烧杯中，加入10～20mL混合酸，盖上表面皿，低温加热至试样完全溶解，冷却后，用水稀释试液至体积约为75mL，混匀，将铂阴极和铂阳极在电解仪上安装妥当并放入试液中，控制电流密度为1～2A/dm^2 电解至试液呈无色，不切断电源将电极提出液面，用水洗涤电极。

于试液中加入1.5mL硫酸钾溶液，置于低温电炉上蒸至冒尽白烟，取下稍冷，用水冲洗杯壁，继续蒸至无白烟，取下，加入8mL硫酸（0.5mol/L），加热溶解盐类，冷却，用水移入50mL容量瓶中。向试液中加入5.0mL还原液，放置15min后，加入10.0mL钼酸铵-偏钒酸铵混合液、2.0mL聚乙烯醇溶液、2.0mL结晶紫溶液，以水稀释至刻度，混匀，放置2h。

移取0mL、0.5mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL磷标准溶液（1μg/mL），于一组250mL烧杯中，加入1.5mL硫酸钾溶液、2.0mL混合酸溶液，低温蒸至冒尽白烟，取下冷却，用水冲洗杯壁，继续蒸至无白烟，取下冷却后，按待测试样溶液显色。将部分溶液移入1cm吸收皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长545nm处测量吸光度，以磷的质量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。从校

准曲线上查出待测溶液中磷的质量，计算得到磷的质量分数。

2. 钼蓝分光光度法

（1）方法提要　试样用混合酸或硝酸溶解，在硝酸介质中，磷与钼酸铵生成磷钼杂多酸，用正丁醇-三氯甲烷萃取，以氯化亚锡将磷相杂多酸还原为钼蓝，于分光光度计波长630nm处测量吸光度。

本方法适用于除锡青铜以外的铜及铜合金中磷含量的测定，测定范围为>0.0002%~0.12%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硼酸。

2）正丁醇（0.81g/mL）。

3）氢氟酸（1.13g/mL）：优级纯。

4）高氯酸（1.67g/mL）。

5）过氧化氢（1.10g/mL）。

6）硝酸（1+1）。

7）硝酸（1.1mol/L）：74mL硝酸（1.42g/mL）加水至1000mL。

8）硫酸（1+19）。

9）高锰酸钾溶液（20g/L）。

10）亚硝酸钠溶液（100g/L）。

11）钼酸铁溶液（50g/L）：称取50g钼酸铵［$(NH_4)_5Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$］溶于800mL热水中，冷却。

加水至1000mL，过滤，储存于塑料瓶中。

12）混合酸：向560mL水中加入320mL硝酸、120mL盐酸，混匀。

13）萃取剂：1单位体积正丁醇和3单位体积三氯甲烷混匀。

14）氯化亚锡溶液（20g/L）：称取2g氯化亚锡（$SnCl_2\cdot 2H_2O$）置于150mL烧杯中，加入12mL盐酸（1+1），加热溶解，冷却，用水稀释至100mL。用时现配。

15）磷标准储存溶液：称取0.4394g磷酸二氢钾置于烧杯中，加入100mL硝酸（1+5），搅拌使其溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含0.1mg磷。

16）磷标准溶液：移取10.00mL磷标准储存溶液置于200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含5μg磷。

（3）分析步骤

1）试样量：试样为厚度小于或等于1mm的碎屑，按表3-1称取试样，精确至0.0001g。

表3-1　试样量、溶解酸量、试液稀释体积及分取试液体积

磷的质量分数（%）	试样量/g	溶解酸量/mL	试液稀释体积/mL	分取试液体积/mL
>0.0002~0.0010	2.000	20	—	全量

（续）

磷的质量分数（%）	试样量/g	溶解酸量/mL	试液稀释体积/mL	分取试液体积/mL
>0.0010~0.0050	0.500	10	—	全量
>0.0050~0.025	0.500	10	50	10.00
>0.025~0.060	0.400	10	100	10.00
>0.060~0.12	0.200	10	100	10.00

2）测定（随同试样做空白）：将试样置于150mL烧杯中，按照表3-1加入混合酸，盖上表面皿，加热使其完全溶解，加入3滴过氧化氢，煮沸1min，用水洗涤表面皿，低温蒸发至溶液呈黏稠状。

铬青铜：将试样置于150mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10mL混合酸，低温加热使其溶解，加入5滴氢氟酸、3mL高氯酸，低温蒸发至近干。

白铜：将试样置于150mL烧杯中，加入10mL硝酸（1+1），盖上表面皿，加热使其溶解，煮沸除去氮的氧化物，滴加高锰酸钾溶液至溶液呈红色并过量2滴，煮沸1min，滴加亚硝酸钠溶液至高锰酸钾溶液颜色褪去并过量1滴，用水洗表面皿，低温蒸发至溶液呈黏稠状，冷却。

① 溶解盐类：加入10mL硝酸（1.1mol/L），加热溶解盐类。

铬青铜：加入10mL硝酸（1.1mol/L）、5滴亚硝酸钠溶液，盖上表面皿，加热微沸1min，取下稍冷，加入5滴氢氟酸，混匀，加入1g硼酸，混匀。

硅青铜、硅黄铜：加入10mL硝酸（1.1mol/L）、5滴氢氟酸，加热使盐类溶解，取下稍冷，加入5滴氢氟酸，混匀，加入1g硼酸，混匀。

将溶液移入125mL分液漏斗中，用15mL硝酸（1.1mol/L）分数次洗涤烧杯，将洗液并入主液。当磷的质量分数大于0.0050%时，按表3-1用硝酸（1.1mol/L）稀释至体积，并分取试液置于125mL分液漏斗中，补加15mL硝酸（1.1mol/L）。

② 萃取：加入5mL钼酸铵溶液，混匀，静置5min，加入2mL正丁醇，振荡分液漏斗使其溶于水相，加入10mL萃取剂，振荡30s，静置分层后，将有机相移入另一个分液漏斗中，向水相中再加入5mL萃取剂，振荡30s，静置分层后，弃去水相，将有机相合并。

向有机相中再加入5mL硫酸（1+19），振荡30s，静置分层后，弃去水相，将有机相移入25mL干燥的容量瓶中，用正丁醇稀释至刻度，加入3滴氯化亚锡溶液，混匀。

③ 测量：移取0mL、0.80mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL磷标准溶液（5μg/mL），置于一组125mL分液漏斗中，加入25mL硝酸（1.1mol/L），以下按试样溶液进行萃取。将部分溶液移入干燥的1cm吸收皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长630nm处，测量吸光度，以磷的质量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

将部分溶液移入干燥的1cm吸收皿中，以随同试样的空白溶液为参比，于分光光

度计波长630nm处测量吸光度。从校准曲线上查出相应的磷的质量。

（4）结果计算　磷的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{P})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的磷的质量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

3. 钒钼黄分光光度法

（1）方法提要　试样用混合酸溶解，在硝酸介质中，磷与钒酸铵及钼酸铵生成磷钼钒杂多酸黄色络合物，于分光光度计波长430nm处测量其吸光度。

本方法适用于锡青铜中磷含量的测定，测定范围为0.010%~0.50%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）纯铜（磷的质量分数小于或等于0.0002%）。

2）混合酸：于560mL水中，加入320mL硝酸（1.42g/mL）及120mL盐酸（1.19g/mL），混匀。

3）过氧化氢（1+9）。

4）钒酸铵溶液（2.5g/L）：称取2.5g偏钒酸铵，溶于500mL热水中，溶解完全后，冷却，在不断搅拌下缓缓加入20mL硝酸（1+1），以水稀释至1000mL，混匀。

5）钼酸铵溶液（100g/L）：称取100g钼酸铵［$(NH_4)_5Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$］，溶于800mL热水中，冷却，用水稀释至1000mL，混匀，过滤后储存于塑料瓶中。

6）磷标准溶液：称取0.4394g磷酸二氢钾置于烧杯中，加入100mL硝酸（1+5），搅拌使其溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含0.1mg磷。

（3）分析步骤

1）试样量：试样为厚度小于或等于1mm的碎屑，按表3-2称取试样，精确至0.0001g。

表3-2　试样量、混合酸量、试液稀释体积及分取试液体积

磷的质量分数（%）	试样量/g	混合酸量/mL	试液稀释体积/mL	分取试液体积/mL	补加混合酸量/mL
>0.010~0.040	2.000	30	50	25.00	0
>0.040~0.080	1.000	22	50	25.00	0
>0.080~0.40	0.500	20	50	10.00	4.0
>0.40~0.50	0.500	20	100	10.00	6.0

2）测定（称取与试样相同量的纯铜，随同试样做空白试验），将试样置于150mL烧杯中，按表3-2加入混合酸，盖上表面皿，低温加热至溶解完全，取下，以少量水洗涤表面皿及杯壁，加入1mL过氧化氢（1+9），混匀，盖上表面皿，加热微沸3~

4min，取下，冷却至室温，按表3-2用水稀释，混匀。

磷的质量分数小于或等于0.08%时，用干燥的移液管，移取25.00mL试液置于50mL容量瓶中，以此作为显色溶液，原试液为补偿溶液。

磷的质量分数大于0.08%时，移取10.00mL试液两份（一份为显色溶液，一份为补偿溶液），分别置于50mL容量瓶中，按表3-2补加混合酸。

向以上显色溶液和补偿溶液中同时加入5.0mL钒酸铵溶液，再加入10mL钼酸铵溶液，用水稀释至刻度，混匀，放置15min。补偿溶液用水稀释至刻度，混匀。

将部分溶液移入2cm吸收皿中，以补偿浓度溶液为参比，于分光光度计波长430nm处测量吸光度，减去随同试样的空白溶液的吸光度，从校准曲线上查出相应的磷的质量。

3）校准曲线的绘制：称取与显色溶液中铜量相当的纯铜6份，置于一组150mL烧杯中，依次加入0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL磷标准溶液（0.1mg/mL），加入15mL混合酸，盖上表面皿，低温加热至溶解完全，取下，以少量水洗涤表面皿及杯壁，加入1mL过氧化氢（1+9），混匀。盖上表面皿，加热微沸3min～4min，取下冷却至室温。

加入5.0mL钒酸铵溶液、10mL钼酸铵溶液，移入50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，放置15min。

将部分溶液移入2cm吸收皿中，以零含量溶液为参比，于分光光度计波长430nm处测量吸光度。以磷的质量为横坐标、吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

（4）结果计算　磷的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{P})=\frac{m_1V_0\times10^{-3}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得磷的质量（mg）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

三、铅的测定

1. 铬酸铅沉淀-亚铁滴定法

（1）方法提要　试祥用硝酸溶解，在pH=3～4的热乙酸铵溶液中，加入过量的重铬酸钾标准溶液，使铅定量生成铬酸铅沉淀。过量的重铬酸钾，在不分离铬酸铅的情况下，提高溶液酸度后用亚铁标准溶液滴定，用N-邻苯氨基苯甲酸作指示剂。

铜合金中常见元素不干扰测定。氯离子有干扰，会妨碍铬酸铅定量沉淀。硝酸溶样时，试样中的锡以偏锡酸沉淀析出，但不干扰铅的测定。

（2）主要试剂

1）重铬酸钾标溶液（0.05mol/L）：用基准试剂配制。

2）硫酸亚铁铵标准溶液（0.02mol/L）：称取7.9g硫酸亚铁铵溶于1000mL硫酸（5+95）中，准确浓度需用重铬酸钾标准溶液标定。

3）硫磷混合酸：在600mL水中，加入150mL硫酸、150mL磷酸，用水稀释至1000mL。

（3）分析步骤　称取0.5000～1.0000g试样，置于300mL锥形瓶中，加16mL（称取0.5g试样时，加12mL）硝酸（1+3），温热溶解试样。若试样溶解缓慢，为了防止酸过分蒸发，要随时补充适量的水分。试样溶解完毕后，趁热加入4mL硝酸锶溶液（10%）、25mL乙酸铵溶液（15%），准确加入10mL重铬酸钾标准溶液（0.05mol/L），煮沸1min，冷却，加入约50mL水、20mL硫磷混合酸，随即用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至淡黄色，加2滴N-邻苯氨基苯甲酸指示剂（0.2%），继续滴定至溶液由紫红色转变为亮绿色为终点。

（4）结果计算　铅的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Pb}) = \frac{(c_1V_1 - c_2V_2) \times \frac{69.07}{1000}}{m} \times 100\%$$

式中　c_1——重铬酸钾标准溶液的浓度（mol/L）；

c_2——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V_1——加入重铬酸钾标准溶液的体积（mL）；

V_2——滴定时所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

69.07——$\frac{1}{3}$Pb的摩尔重量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）本方法适用于铅质量分数在0.5%以上的试样的测定。

2）沉淀铬酸铅时，溶液的pH值应在3～4范围内，而用亚铁标准溶液滴定过量的重铬酸钾时，必须提高溶液的酸度至$c(\mathrm{H}^+) > 1\mathrm{mol/L}$。为了防止铬酸铅沉淀在高酸度溶液中逐渐溶解，本方法中加入硝酸锶溶液作为凝聚剂，这样可以在不分离铬酸铅沉淀的条件下直接进行滴定。

3）10mL重铬酸钾标准溶液（0.05mol/L）可沉淀24mg铅。铅含量高时，可多加重铬酸钾标准溶液。

2. 硫酸铅沉淀分离-EDTA滴定法

（1）方法提要　试样用硝酸溶解，试样中的锡以偏锡酸沉淀的形式分离除去。加硫酸冒浓烟，使铅以硫酸铅沉淀的形式析出，从而与铜及大量其他元素分离。将析出的硫酸铅滤出并溶解在乙酸铵溶液中，以二甲酚橙为指示剂，用EDTA标准溶液滴定。硫酸铅沉淀吸附的少量其他金属离子，可用硫脲、1，10-二氮菲掩蔽。

（2）主要试剂

1）“铅酸”溶液：在500mL水中，加入50mL硫酸，另称取0.5g硝酸铅溶于200mL水中，将两份溶液合并稀释至1000mL，放置24h后，过滤，使用其澄清滤液。

2）EDTA标准溶液（0.02000mol/L）：用基准试剂配制。

（3）分析步骤　称取2.0000g试样，置于300mL烧杯中，加25mL硝酸（1+1），加热溶解（试样含锡时有偏锡酸析出），加约50mL热水、少许纸浆，于80~90℃下放置约30min，使偏锡酸析出完全并驱除黄烟，用慢速滤纸过滤，将滤液接收于另一只300mL烧杯中，用热硝酸（1+99）充分洗涤，弃去沉淀，向滤液中加20mL硫酸，小心地蒸发至冒白烟并维持1~2min，冷却，加100mL“铅酸”溶液，加热溶解盐类，冷却，放置过夜，然后用慢速滤纸过滤，用“铅酸”溶液洗涤沉淀，将沉淀及滤纸移入原烧杯中，加20mL乙酸铵溶液（20%），加热煮沸，使硫酸铅溶解，冷却，加约100mL水、5mL硫脲（5%）、5mL 1,10-二氮菲溶液（0.2%）、2滴或3滴二甲酚橙指示剂（0.2%），用EDTA标准溶液滴定至溶液由紫红色转变为纯黄色为终点。

（4）结果计算　铅的质量百分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Pb})=\frac{cV\times\frac{207.2}{1000}}{m}\times100\%$$

式中　c——EDTA标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗的EDTA标准溶液的体积（mL）；

207.2——Pb的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）本方法适用于铅质量分数在0.5%以上的试样的测定。

2）EDTA标准溶液的浓度也可配制成0.01000mol/L。

四、锡的测定

1. *次磷酸还原-碘酸钾滴定法*

（1）方法提要　试样用盐酸及过氧化氢溶解，加入次磷酸或次磷酸钠溶液，使锡（Ⅳ）还原为锡（Ⅱ）。还原时加入氯化汞作催化剂。还原反应在隔绝空气的条件下进行。在还原过程中，铜被还原为铜（Ⅰ）。为了消除铜（Ⅰ）对测定锡的影响，必须在滴定前加入硫氰酸铵，使之生成白色的硫氰酸亚铜沉淀，然后用碘酸钾标准溶液滴定锡（Ⅱ）。铜合金中其他元素不干扰测定。

（2）主要试剂

1）次磷酸（钠）溶液（50%）：储于棕色瓶中。

2）碘酸钾标准溶液：称取1.18g碘酸钾及0.05g氢氧化钠，溶于200mL水中，加8g碘化钾，溶解后移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液的准确浓度必须用与试样相似的标准试样按分析步骤标定。

（3）分析步骤　称取0.5000~1.0000g试样，置于500mL锥形瓶中，加入10mL盐酸（1+1）及3~5mL过氧化氢，微热，待试样溶解后煮沸至无细小气泡出现，然后加入5mL氯化汞溶液（1%）、60mL盐酸（1+1）、10mL磷酸（钠）溶液（50%），装上隔绝空气的装置（见图3-1），并在其中注入碳酸氢钠饱和溶液，加热煮沸并保持微沸5min。将锥形瓶先后置于冷水及冰水中冷却至10℃以下，取下隔绝空气的装置，迅

速相继加入 10mL 硫氰酸铵溶液（25%）、5mL 碘化钾溶液（10%）及 10mL 淀粉溶液（1%），立即用碘酸钾标准溶液滴定至溶液呈蓝色并且保持 10s 不消失为终点。

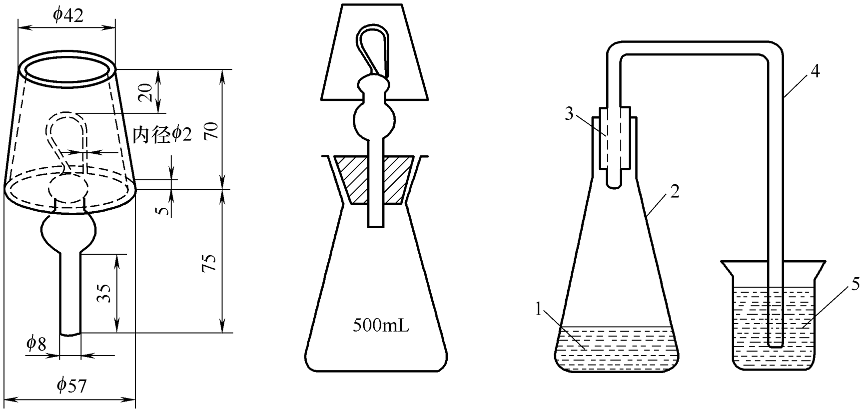


图 3-1 锡还原装置示意图

1—锡溶液 2—锥形瓶 3—橡胶管 4—玻璃管 5—碳酸氢钠饱和溶液

（4）结果计算 铅的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Sn})=\frac{fV}{m}\times 100\%$$

式中 f——1mL 碘酸钾标准溶液相当的锡含量（g/mL）；

V——滴定时所消耗的碘酸钾标准溶液的体积（mL）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）锡在浓盐酸中容易挥发，故用盐酸（1+1）溶解试样。

2）在还原及以后的冷却过程中，应保持试液与空气隔绝。冷却还原后的溶液时，盛装于隔绝空气装置中的碳酸氢钠饱和溶液易被吸入锥形瓶中，应注意随时补加碳酸氢钠饱和溶液，以免空气进入瓶中。

3）滴定前溶液的温度应降到10℃以下，以减少过量的次磷酸与碘酸钾反应的可能性。但由于过剩的次磷酸将与碘酸钾缓慢地反应，故滴定终点的颜色不能长久保持。一般当蓝色保持 10s 时，即作为滴定终点。

4）本方法中所配制的碘酸钾溶液，每毫升约相当于 0.002g 锡。为了抵消可能产生的试验误差，一般不用理论值计算，而在每次分析时，称取与待测试样锡含量相近的标样同时操作，求出滴定度。

2. 苯基荧光酮-聚乙二醇辛基苯基醚分光光度法

（1）方法提要 根据试样的品种及含量，用硝酸、硫酸钾-硫酸或混合酸将其溶解，锡经水合二氧化锰共沉淀富集或直接在稀硫酸介质中与苯基荧光酮、聚乙二醇辛基苯基醚显色，于分光光度计波长 510nm 处测量其吸光度。

本方法适用于铜及铜合金中锡含量的测定，测定范围为 >0.0010%～0.50%（质

量分数）。

（2）主要试剂

1）混合酸：在不断搅拌下向500mL水中缓慢加入300mL硝酸、200mL硫酸。

2）硫酸锰（$MnSO_4 \cdot H_2O$）溶液（50g/L）。

3）高锰酸钾溶液（10g/L）。

4）抗坏血酸溶液（10g/L）。

5）酒石酸溶液（100g/L）。

6）草酸（$C_2H_2O_6 \cdot 2H_2O$）溶液（1.3g/L）。

7）聚乙二醇辛基苯基醚溶液（5+95）。

8）苯基荧光酮溶液（0.3g/L）：称取0.15g苯基荧光酮，用200mL无水乙醇和5mL硫酸（1+3）溶解完全后移入500mL容量瓶中，以无水乙醇稀释至刻度，混匀。

9）锡标准储存溶液：称取0.1000g纯锡，置于150mL烧杯中，加入5mL硫酸溶解，冷却，移入1000mL容量瓶中，用硫酸（1+9）洗涤烧杯并稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg锡。

10）锡标准溶液：移取20.00mL锡标准储存溶液置于500mL容量瓶中，用硫酸［$c(H_2SO_4)=0.5mol/L$］稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含4μg锡。

11）对硝基酚溶液（1g/L）。

（3）分析步骤

1）试样量　试样为厚度小于或等于1mm的碎屑，按表3-3称取试样，精确至0.0001g。

表3-3　试样量、试液总体积及分取试液体积

锡的质量分数（%）	试样量/g	试液总体积/mL	分取试液体积/mL
>0.0010~0.0030	2.500	100	20.00
>0.0030~0.0060	2.500	100	10.00
>0.0060~0.012	2.500	100	5.00
>0.012~0.040	0.400	100	10.00
>0.040~0.080	0.200	100	10.00
>0.080~0.15	0.200	100	5.00
>0.15~0.28	0.200	200	5.00
>0.28~0.50	0.150	250	5.00

2）测定：随同试样做空白试验。

① 溶解与富集

a. $w(Sn) \leqslant 0.012\%$的试样：将试样置于400mL烧杯中，加20mL硝酸（1+1），盖上表面皿，加热溶解并煮沸，除去氮的氧化物，用水洗涤表面皿及烧杯壁，加水至

150mL，加5mL硫酸锰溶液（50g/L），煮沸，在不断搅拌下滴加5mL高锰酸钾溶液（10g/L），煮沸5min，放置3min，用中速定量滤纸过滤，用热水洗涤烧杯及沉淀4次或5次，用一小片滤纸将玻璃棒及烧杯中的沉淀擦拭干净并放入漏斗中，再用热水洗涤烧杯及沉淀2次或3次。将沉淀及滤纸移入200mL烧杯中，加入10mL硝酸、8mL硫酸，盖上表面皿，加热至冒三氧化硫白烟、溶液若呈黑色，则再加1～2mL硝酸蒸发，重复处理至溶液澄清。以下按不同合金的试样分别操作。

• 电解铜：用水洗涤表面皿，低温加热至冒三氧化硫白烟，将烧杯移至高温电炉上蒸发10min，冷却，加20mL水，盖上表面皿，煮沸1min，冷却，用水洗涤表面皿，移入100mL容量瓶中，用水洗涤烧杯并稀释至刻度，混匀。按表3-3移取试液，置于50mL容量瓶中，加1滴对-硝基酚溶液（1g/L），用氨水中和至溶液恰好变黄色，立即滴加硫酸［$c(H_2SO_4)=5mol/L$］至黄色褪去并过量5mL，冷却。

• 加工纯铜及铜合金：向烧杯中加入8g硫酸钾，盖上表面皿，加热至硫酸钾溶解后将烧杯移至高温电炉上，加热至溶液沸腾并保持50min，冷却，加入50mL水，煮沸1min，冷却，用水洗涤表面皿，将溶液移入100mL容量瓶中，用水洗涤烧杯并稀释至刻度，混匀。按表3-3移取试液，置于50mL容量瓶中，加1滴对-硝基酚溶液(1g/L)，用氨水中和至溶液恰好变黄色，立即滴加硫酸［$c(H_2SO_4)=5mol/L$］至黄色褪去并过量5mL，冷却。

b. $w(Sn)$0.012%的试样　加工纯铜：将试样置于200mL烧杯中，加入8g硫酸钾和8mL硫酸，盖上表面皿，加热至硫酸钾溶解后将烧杯移至高温电炉上，待试样完全溶解后，使溶液沸腾并保持50min，冷却，加入50mL水，煮沸1min，冷却，用水洗涤表面皿。按表3-3将溶液移入相应的容量瓶中，用水洗涤烧杯并稀释至刻度，混匀。按表3-3移取试液，置于50mL容量瓶中，用氨水中和至氢氧化铜沉淀生成，立即滴加硫酸［$c(H_2SO_4)=5mol/L$］至黄色褪去并过量5mL，冷却。

• 铜合金：将试样置于200mL烧杯中，加5mL混合酸，盖上表面皿，低温加热使试样完全溶解，加入10mL水，煮沸除去氮的氧化物，冷却，用水洗涤表面皿，按表3-3将溶液移入相应的容量瓶中，用水洗涤烧杯并稀释至刻度，混匀。此时若有硫酸铅沉淀或黑色硅化物生成，则应干过滤于250mL烧杯中。按表3-3移取试液，置于50mL容量瓶中，加入5mL硫酸［$c(H_2SO_4)=5mol/L$］。

② 显色及测量：向容量瓶中加入5滴高锰酸钾溶液，放置1min，加入3mL抗坏血酸溶液，混匀，放置1min，加入2mL酒石酸溶液、2mL草酸溶液、2.5mL聚乙二醇辛基苯基醚溶液、3.0mL苯基荧光酮溶液，以水稀释至刻度，混匀，放置10min。

将部分溶液移入1cm吸收皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长510nm处测量溶液的吸光度，从校准曲线上查出相应的锡的质量。

③ 校准曲线的绘制：移取0mL、0.80mL、1.60mL、2.40mL、3.20mL、4.00mL锡标准溶液（4μg/mL），分别置于一组50mL容量瓶中，加入5mL硫酸［$c(H_2SO_4)=5mol/L$］，按试样溶液显色。将部分溶液移入1cm吸收皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长510nm处测量溶液的吸光度。以锡的质量为横坐标，吸光度为纵坐标，

绘制校准曲线。

（4）结果计算　锡的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Sn}) = \frac{m_1 V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的锡的质量（μg）

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

五、镍的测定

1. 丁二酮肟分光光度法

（1）方法提要　试样用盐酸及过氧化氢溶解，在有氧化剂存在的氨性或碱性介质中，镍（Ⅱ）与丁二酮肟生成一种可溶性的酒红色络合物，测量其吸光度，求得镍含量。

常用的氧化剂有过硫酸铵、碘、溴及二氧化铅等，但应用较广的是前两种，通常在氢氧化钠强碱介质（pH = 12.2 ~ 12.8）中用过硫酸铵作氧化剂，而碘则用于氨性介质（pH = 9 ~ 10）中进行显色。这两种操作条件各有优缺点：前者显色速度较慢，尤其在室温较低时，常需要在热水中加热，以加速显色反应，按此条件显色后色泽很稳定；后者显色速度较快，但色泽稳定性较差，最好在 10min 内测定完毕。前者较适用于镍含量低且铁含量也低的试样；后者较适用于测定镍含量高和有大量铁共存的试样。

（2）主要试剂

1）碘溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\mathrm{I_2}\right)=0.10\mathrm{mol/L}\right]$：称取 12.7g 碘、25g 碘化钾，加少量水溶解后，用水稀释至 1000mL，储于棕色瓶中。

2）过硫酸铵溶液（3%）：配制后勿超过 3 天。

3）氨性丁二酮肟溶液（0.1%）：称取 1.0g 丁二酮肟溶于 500mL 浓氨水中，用水稀释至 1000mL。

4）丁二酮肟乙醇溶液（1%）：温热溶解。

5）EDTA 溶液（0.05mol/L）。

（3）分析步骤　称取 0.1000g 试样，置于 100mL 两用瓶中，加 2mL 盐酸（1 + 1）、1mL 过氧化氢（30%），加热使试样溶解完全，煮沸约 30s，使多余的过氧化氢分解，冷却，加水至刻度。分取 5 ~ 10mL 试液两份，分别置于 100mL 容量瓶中。

1）氨性溶液中显色

① 显色溶液：加约 60mL 水、5mL 柠檬酸铵溶液（50%）、5mL 碘溶液（0.10mol/L）、20mL 氨性丁二酮肟溶液（0.1%），摇匀，放置 1 ~ 2min 后，加 5mL EDTA 溶液（0.05mol/L），用水稀释至刻度。

② 参比溶液：用 20mL 氨水（1 + 1）代替氨性丁二酮肟溶液，其他操作与显色溶

液相同。

1min 后（锰、钴含量高时，需 5min 后），用 1cm 或 2cm 比色皿，在波长 530nm 处，与参比溶液比较，测量吸光度。

2）碱性溶液中显色

① 显色溶液：加约 20mL 水、10mL 酒石酸钠溶液（25%）、20mL 氢氧化钠溶液（8%）、20mL 过硫酸铵溶液（3%）、4mL 丁二酮肟乙醇溶液（1%），放置 5min 后，加 5mL EDTA 溶液（0.05mol/L），用水稀释至刻度。

② 参比溶液：用 4mL 乙醇代替丁二酮肟乙醇溶液，其他操作与显色溶液相同。

用 1cm 或 2cm 比色皿，在波长 470nm 或 530nm 处，与参比溶液比较，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　移取 0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL、6mL、7mL、8mL、9mL 镍标准溶液（0.1mg/mL），置于一组 100mL 容量瓶中，按试样溶液显色。另取任一份不加丁二酮肟而加氨水（1 + 1）或乙醇的溶液作为参比，用 1cm 或 2cm 比色皿（镍含量小于 0.5mg 时，用 2cm 比色皿；镍含量小于 1mg 时，用 1cm 比色皿）绘制校准曲线。

（5）附注

1）铜、锰、钴对测定有严重干扰，本方法中用 EDTA 掩蔽，以消除其干扰。但铜共存量大于 0.4mg/mL 时，由于 Cu-EDTA 络合物的色泽会使测定困难，因此当铜含量高镍含量低时，要将铜分离。

铜、锰、钴与 EDTA 的络合物都比相应的丁二酮肟络合物稳定，故在加入 EDTA 溶液后能先后被破坏，而转变为 EDTA 络合物。镍与丁二酮肟的络合物和镍与 EDTA 络合物的稳定性相仿，当先加入 EDTA 溶液络合镍，再加丁二酮肟溶液时，就不能显色。反之，当先加丁二酮肟使镍显色，再加 EDTA 溶液时，却不能破坏已显色的络合物，但放置较长时间（大于 1h），络合物的色泽仍略有减退。

2）在强碱性介质中，酒石酸对铁（Ⅲ）的络合能力比柠檬酸强，故采用氢氧化钠介质显色的方法都用酒石酸盐作掩蔽剂，而在氨性介质中显色时用柠檬酸盐作掩蔽剂。

3）在参比溶液中不宜加丁二酮肟溶液，而应加入氨水或乙醇为好。因为当镍含量较高时，在参比溶液中先加 EDTA 溶液再加入丁二酮肟溶液虽不显色，但会产生微弱的橙红色。以此溶液作为参比溶液，所得测定结果偏低。

4）本方法适用于镍质量分数大于 0.5% 试样的测定。用此方法测定微量镍时，必须考虑试样中大量铜的分离。可从电解铜后的试液中移取适量溶液，按本方法测定，也可以按碘化亚铜分离方法进行测定，即：称取 0.2500g 试样，置于 100mL 两用瓶中，加入 3mL 盐酸及 2mL 过氧化氢（30%），试样溶解后微沸约 30s，使多余的过氧化氢分解，冷却，加水约 60mL、碘化钾溶液（30%）10mL，用水稀释至刻度，摇匀，用干滤纸过滤，将滤液盛于干燥的锥形瓶中，吸取 10mL 或 20mL 滤液两份，分别置于 50mL 容量瓶中，加入 5mL 柠檬酸铵溶液（50%）、10mL 水，于一份试液

中加 10mL 氨性丁二酮肟溶液（0.1%），加水稀释至刻度，于另一份试液中加 10mL 氨水（1+1），加水稀释至刻度，作为参比溶液，用 5cm 比色皿，在波长 530nm 处测量吸光度。

校准曲线的绘制：称取 0.25g 纯铜 6 份，分别置于 100mL 两用瓶中，按上述方法溶解后，依次加入 0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL 镍标准溶液（0.1mg/mL），按上述方法分离后，各取 20mL 进行显色，用 5cm 比色皿，以不加镍标准溶液的溶液为参比，在波长 530nm 处，测量各溶液的吸光度。

2. 丁二酮肟分离-EDTA 滴定法

（1）方法提要　试样用硝酸溶解，必要时滴加氢氟酸助溶，以电解法除铜。在乙酸盐溶液中，用丁二酮肟沉淀镍，残余铜及铁、铝、铅等干扰元素用硫代硫酸钠和酒石酸钠掩蔽。将沉淀溶于硝酸，蒸发破坏丁二酮肟，加入过量的 EDTA 标准溶液，以二甲酚橙为指示剂，在 pH=5～6 时用硝酸铅标准滴定溶液滴定过量的 EDTA。

本方法适用于铜及铜合金中镍含量的测定，测定范围为 >1.50%～45.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）酒石酸钠溶液（100g/L）。

2）乙酸铵溶液（200g/L）。

3）硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）溶液（100g/L）。

4）六次甲基四胺溶液（100g/L）。

5）丁二酮肟乙醇溶液（10g/L）：将 10g 丁二酮肟溶解于乙醇中，稀释至 1000mL。

6）镍标准溶液：称取 1.000g 纯镍（镍的质量分数大于 99.95%）置于 250mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸（1+1），加热溶解，煮沸除去氮的氧化物，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。1mL 此溶液含 0.001g 镍。

7）硝酸铅标准滴定溶液（c=0.0100mol/L），用 EDTA 标准溶液标定，得到换算系数 K（1mL 硝酸铅标准滴定溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数）。

8）EDTA 标准溶液（c=0.017mol/L）

① 配制：称取 6.342g 乙二胺四乙酸二钠置于 400mL 烧杯中，加入 200mL 热水溶解，冷却，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，储存于聚乙烯容器中。

② 标定：移取 30.00mL 镍标准溶液（0.001g/mL），置于 300mL 烧杯中，用氨水（1+1）中和至生成蓝色镍氨络离子并过量 1mL，加入 10mL 六次甲基四胺溶液、50mL 水，准确加入 35mL EDTA 标准溶液（c=0.017mol）、4 滴或 5 滴二甲酚橙溶液（2g/L），用乙酸（1+2）中和至溶液由紫红色变为黄绿色，以硝酸铅标准滴定溶液滴定至溶液由黄绿色变为紫红色为终点，计算 EDTA 标准溶液的实际浓度。

（3）分析步骤

1）试样量：试样为厚度小于或等于 1mm 的碎屑，按表 3-4 称取试样，精确至 0.0001g。

表 3-4 试样量及分取试液体积

镍的质量分数（%）	试样量/g	分取试液体积/mL
>1.50~4.00	1.000	全量
>4.00~7.00	0.500	全量
>7.00~12.00	0.300	全量
>12.00~20.00	1.000	50.00
>20.00~24.00	1.500	25.00
>24.00~45.00	1.000	25.00

2）测定（随同试样做空白试验）：将试样置于250mL高型烧杯中，加入20mL硝酸（1+1）加热溶解，煮沸除去氮的氧化物（当分析硅青铜时，用水将溶液移入250mL聚乙烯杯中，滴加氢氟酸使沉淀溶解），冷却，用水稀释至130mL左右，加入1滴盐酸（1+120）[当分析BMn3-12时，再加入5mL酒石酸钠溶液（100g/L）]，用两块半圆形表面皿盖上，室温高时应冷却，在搅拌下用2.0A/dm^{2}电流密度电解除铜，待溶液褪色后，加入1g左右尿素，用水洗表面皿和杯壁，继续电解10min，若新浸没的阴极上无铜析出，则在不切断电流的情况下，边用水冲洗边提起电极。

将溶液转移至300mL烧杯中（镍的质量分数大于12.00%时，先将溶液移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，再按表3-4移取溶液置于300mL烧杯中），加入10mL酒石酸钠溶液、3滴甲基红乙醇溶液（1g/L），用氨水中和至溶液由红色变为黄色，再用硝酸（1+1）中和至溶液变为红色，加入20mL乙酸铵溶液、10mL硫代硫酸钠溶液，加水至200mL左右，将溶液加热至60~70℃，在搅拌下缓慢加入25mL丁二酮肟乙醇溶液，继续搅拌30s，放置10min，用快速定量滤纸过滤，用水洗涤烧杯3次或4次，洗涤沉淀5次或6次，用15mL热硝酸（1+1）分数次将沉淀溶解于原烧杯中，滤纸用热硝酸（1+100）洗涤4次或5次，将洗液并入原烧杯中，将溶液蒸发至10mL左右，冷却。

用氨水（1+1）中和上述溶液至产生蓝色镍氨络离子，并过量1mL，加入10mL六次甲基四胺溶液和50mL水，用滴定管准确加入EDTA标准溶液（1mg镍约需1mL EDTA标准溶液），并过量5.00mL，加入4滴或5滴二甲酚橙溶液（2g/L），用乙酸（1+2）中和至溶液由紫红色变为黄绿色，用硝酸铅标准滴定溶液滴定至溶液由黄绿色变为紫红色为终点。

（4）结果计算　镍的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ni})=\frac{cV_1(V_3-KV_4)\times 58.69\times 10^{-3}}{m_0V_2}\times 100\%$$

式中　c——EDTA标准溶液的实际浓度（mol/L）；

V_1——试液的总体积（mL）；

V_3——加入EDTA标准溶液的体积（mL）；

V_4——测定时所消耗的硝酸铅标准滴定溶液的体积（mL）；

V_2——分取试液的体积（mL）；

K——换算系数（1mL 硝酸铅标准滴定溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数）；

m_0——试样的质量（g）；

58.69——镍的摩尔质量（g/mol）。

六、铁的测定

1. 1,10-二氮杂菲分光光度法

（1）方法提要　试样用盐酸及过氧化氢溶解，蒸发除去过量的氧化剂。在盐酸介质中，铁以甲基异丁基酮-苯混合溶剂萃取后，再用盐酸羟胺溶液从有机相中反萃取出来，加入 1,10-二氮杂菲与铁（Ⅱ）形成红色络合物，以此进行光度测量。

本方法适用于各种铜合金及纯铜中铁含量的测定，测定范围为 0.003%～1.25%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）甲基异丁基酮-苯混合溶剂：移取 200mL 甲基异丁基酮（MIBK），与 100mL 苯相混合。

2）1,10-二氮杂菲-乙酸铵缓冲溶液：称取 1g 1,10-二氮杂菲置于 600mL 烧杯中，用冰盐酸溶解，加 215mL 冰乙酸，边冷却边搅拌，加 265mL 氨水，冷却至室温，用精密 pH 试纸检查，若 pH 值不在 6.0～6.5 之间，则按需要加入冰乙酸或氨水调节到该范围内，并用水稀释至 500mL。

（3）分析步骤　按表 3-5 称取试样，置于 300mL 烧杯中（随同试样做一试剂空白），按表 3-5 加入盐酸（7+3）及适量的过氧化氢（30%），加热溶解完全后，按每克试样加 10mL 浓盐酸的量加入浓盐酸，小心地加热，除去过量的过氧化氢，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用盐酸（1+1）稀释至刻度。

表 3-5　称样量

铁质量分数（%）	称样量/g	溶样时盐酸（7+3）加入量/mL	分取试液体积/mL
>0.003～0.02	2.000	24	25
>0.02～0.10	1.000	12	10
>0.05～0.20	0.5000	6	10
>0.10～0.40	0.5000	6	5
>0.25～1.25	0.2000	3	5

按表 3-5 移取部分试液，置于 125mL 分液漏斗中，需要时，加盐酸（1+1）调节体积至 25mL，加 20mL 甲基异丁基酮-苯混合溶剂，振荡萃取 1min，静置分层后，弃去水相，将有机相每次以 3～5mL 盐酸（1+1）洗涤 3 次，弃去洗涤液，加 10mL 盐酸羟胺溶液（1%），剧烈振荡 30s，从有机相中反萃取铁。将水相移入 50mL 容量瓶中，对有机相再用 10mL 盐酸羟胺溶液（1%）反萃取一次，将水相并入盛有第一次萃取液的 50mL 容量瓶中，加入 5mL 1,10-二氮杂菲-乙酸铵缓冲溶液，用水稀释至刻度，混匀，

放置5min后（但不要超过4h），用2cm比色皿，在波长510nm处，以试剂空白作参比，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　移取0mL、2mL、5mL、10mL、15mL、20mL、25mL铁标准溶液（5μg/mL），分别置于一组50mL容量瓶中，用水稀释至约25mL，加20mL盐酸羟胺溶液（1%），混匀，放置1min，加5mL 1,10-二氮杂菲-乙酸铵缓冲溶液，用水稀释至刻度，混匀。以不加铁标准溶液者为参比，按试样溶液的操作步骤测量吸光度。

（5）附注

1）1,10-二氮杂菲与铁（Ⅱ）反应的适宜pH值为2～9。

2）可以从电解铜后的试液中移取适量试液，调节pH值后，按绘制校准曲线的步骤操作。若试液中含镍（Ⅱ）、锌（Ⅱ）等，则应用EDTA消除这些元素的干扰，但在EDTA存在的情况下，显色的酸度必须控制在pH=4.5～6.0。

2. EDTA-H_2O_2光度法

（1）方法提要　试样用盐酸-过氧化氢溶解，在pH=10.2～11.3的氨性溶液中，铁（Ⅲ）与EDTA及H_2O_2形成稳定的紫红色络合物，以此进行光度测量。

大量的铝、铜、镍、铅、锌、钼，以及含量小于10mg的锡和钒、含量小于4mg的铬、含量小于5mg的钛、含量小于8mg的锰、含量小于0.5mg的铈，对测定无干扰。钴的存在则影响测定。

本方法中的EDTA既是显色剂又是掩蔽剂。EDTA的存在，可使铝、锡、铜、锌、铅、镍等元素络合。铜、镍与EDTA形成蓝色络合物，可借空白溶液抵消此色泽的影响。

（2）主要试剂　EDTA溶液（10%），用热水溶解。

（3）分析步骤　称取0.2000g试样置于100mL两用瓶中，加5mL盐酸（1+1）、2～3mL过氧化氢（30%），微热溶解，煮沸至无小气泡，加20mL EDTA溶液（10%）、10mL氨水及2mL过氧化氢（30%），用水稀释至刻度。

另称取同样量的试样，按上述步骤溶解后，按上述方法显色，但不加过氧化氢，以此作为参比溶液。

用1cm或3cm比色皿，在波长520nm处，测量其吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取0.2g纯铜数份，置于一组100mL两用瓶中，依次加入不同量的铁标准溶液（0.5mg/mL或1mg/mL），若试样中铁的质量分数为0.5%～5%，则绘制1～10mg铁的校准曲线，比色皿用1cm；若试样中铁的质量分数为0.05%～0.5%，则绘制0.1～1mg铁的校准曲线，比色皿用3cm。以下按分析步骤显色、测量。

（5）附注

1）本方法可测定质量分数为0.05%～5%的铁，铁的质量分数大于5%时，可称取0.1g试样。

2）趁热加入EDTA溶液，以保证Al^{3+}、Sn^{2+}、Sn^{4+}等络合完全。

3）加过氧化氢之前，必须将试液冷至室温。若温度过高，将造成过氧化氢分解，使色泽极易消退。

4）过氧化氢加入量为0.5～3mL、氨水加入量为5～20mL时，对测定无影响。

5）试样中锡、铝含量较高时，可加5mL酒石酸钾溶液（10%），掩蔽后再加EDTA溶液。

七、锌的测定

1. 硫氰酸盐萃取分离-EDTA滴定法

（1）方法提要　试样用盐酸过氧化氢溶解，在c(HCl)＜0.6mol/L的盐酸介质中并保持4%的硫氰酸盐含量，用4-甲基戊酮-[2]（MIBK）萃取硫氰酸盐络合物。在此条件下，与锌（Ⅱ）一起被萃取的元素有铁（Ⅲ）、铜（Ⅱ）、银（Ⅰ）和少量镉（Ⅱ），铝（Ⅲ）、锰（Ⅱ）、镍（Ⅱ）都不被萃取。铁（Ⅲ）可用氟化物掩蔽，铜（Ⅱ）、银（Ⅰ）用硫脲掩蔽。进入有机相的锌，用pH＝5.5的六次甲基四胺缓冲溶液反萃取即返回水相，而镉（Ⅱ）仍留在有机相。在水相中加入少量掩蔽剂，使残留的少量铁、铝、铜等元素掩蔽后，用EDTA标准溶液测定锌。

（2）主要试剂

1）缓冲溶液（pH＝5.5）：称取100g六次甲基四胺，溶于水中，加20mL盐酸，用水稀释至500mL。

2）EDTA标准溶液（0.02000mol/L）：用基准试剂配制。

3）洗液：取10mL硫氰酸铵溶液（50%），加2mL盐酸，加水至100mL。

（3）分析步骤　称取0.1000g试样，置于150mL锥形瓶中，加入5mL盐酸（1＋1）、1～2mL过氧化氢，微热，待试样溶解后煮沸，使多余的过氧化氢分解，冷却，将溶液移入分液漏斗中，加入10mL氟化铵溶液（20%）、50mL硫脲溶液（5%），加水至约70mL，加10mL硫氰酸铵溶液（50%）、20mL MIBK，振摇1～2min，静置分层，弃去水相，于有机相中加入15mL洗液、5mL氟化铵溶液（20%），振摇1min，分层后弃去水相，将有机相放入250mL烧杯中，用50mL水冲洗分液漏斗，将洗液并入烧杯中，加20mL缓冲溶液，剧烈搅拌1min，加5mL氟化铵溶液（20%）、5mL硫脲溶液（5%）、数滴二甲酚橙指示剂（0.2%），用EDTA标准溶液滴定至溶液由紫红色变为纯黄色为终点。

（4）结果计算　锌的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Zn})=\frac{cV\times\frac{65.39}{1000}}{m_0}\times100\%$$

式中　c——EDTA标准溶液的浓度（mol/L）；

V——测定时所消耗EDTA标准溶液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）；

65.39——锌的摩尔质量（g/mol）。

（5）附注

1）也可从电解铜后的试液中移取相当于0.1g试样的溶液，按本方法测定，仅需将加50mL硫脲溶液改为10mL。

2）如果试样中不含镍、锰，可按下法直接测定。

2. 硫酸铅钡混晶沉淀掩蔽-EDTA 滴定法

（1）方法提要　试样经盐酸-过氧化氢溶解，在微酸性溶液中，加入适量的氯化钡溶液和硫酸钾溶液，使之生成硫酸钡沉淀。溶液中共存的铅也一起以硫酸铅沉淀的形式洗出。但当钡量超过铅量 10 倍以上时，铅即会全部进入硫酸钡晶格中，形成硫酸铅钡混晶沉淀，这种沉淀在乙酸铵溶液中不溶解，证明它比硫酸铅沉淀稳定得多。利用这一性质，可以掩蔽铅，用 EDTA 标准溶液滴定锌。

铜合金中的铜可用硫脲掩蔽，锡、铁、铝可用氟化钾掩蔽。镍、锰的质量分数大于 0.2% 时，干扰测定。

（2）主要试剂

1）EDTA 标准溶液（0.01000mol/L）：用基准试剂配制。

2）氟化钾溶液（20%）：储于塑料瓶中。

（3）分析步骤　称取 0.1000g 试样，置于 300mL 锥形瓶中，加入 1mL 盐酸及 1mL 过氧化氢，待作用完毕后加热煮沸约 30s，使多余的过氧化氢分解，用约 10mL 水冲洗锥形瓶内壁，加 3mL 氯化钡溶液（1%）、20mL 硫酸钾溶液（5%），摇匀，加入 20mL 氟化钾溶液（20%）、30mL 硫脲溶液（10%），摇匀，再加 20mL 六次甲基四胺溶液（30%），加 2 滴或 3 滴二甲酚橙指示剂（0.2%），用 EDTA 标准溶液滴定至纯黄色为终点。

（4）结果计算　锌的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Zn})=\frac{cV\times\frac{65.39}{1000}}{m_0}\times 100\%$$

式中　c——EDTA 标准溶液的浓度（mol/L）；

V——测定时所消耗的 EDTA 标准溶液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）；

65.39——锌的摩尔质量（g/mol）。

（5）附注

1）本方法适用于不含镍、锰的试样。

2）当铅的质量分数大于 15% 时，加 10mL 氯化钡溶液（1%）。

3）氟化物对铁的掩蔽属于沉淀掩蔽作用，因而氟化钾、氟化钠或氟化铵 + 碳酸钾等才有掩蔽效果，单纯的氟化铵不能掩蔽铁。氟化钾可以掩蔽 3mg 以下的铁，铁再多时将使终点不明显。试样中铁的质量分数大于 2% 时，应加 25mL 氟化钾溶液（20%）。

4）终点很敏锐，但临近终点时应逐滴加入滴定溶液，以免超越终点。滴定至终点的试液放置片刻后有时出现“返红”现象，这是由于指示剂“封闭”引起的，可以不予考虑。

5）也可从电解铜后的试液中移取相当于 0.1g 试样的溶液，按上述方法测定锌，但硫脲溶液加入量应减少至 5mL。

八、锰的测定

1. 过硫酸铵氧化光度法

（1）方法提要　试样经酸溶解后，在银盐（催化剂）存在的情况下，用过硫酸铵将锰氧化为呈紫红色的高锰酸，以此进行锰的光度测定。

氧化时，要求溶液中 $c(H^+)<4mol/L$，一般采用 1～2mol/L 的硫酸硝酸混合酸进行氧化。磷酸的存在可使锰形成磷酸盐络合物，从而使锰顺利地被氧化至七价，避免氧化过程中形成四价锰。在部分氧化的试液中，加 EDTA 或亚硝酸钠，使七价锰的色泽褪去，作为光度法测定的参比溶液，以抵消试液本身色泽的影响。

本方法适用于铜合金中锰含量的测定，测定范围为 0.05%～5%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）混合酸：在 800mL 水中加 100mL 硫酸，冷却后加 250mL 硝酸、200mL 磷酸，用水稀释至 2000mL。

2）过硫酸铵溶液（15%）：配制后不宜超过一周。

（3）分析步骤　称取 0.1000g 试样，置于 150mL 锥形瓶中，加 5mL 混合酸，加热溶解后煮沸除去黄烟，加约 20mL 水、5 滴硝酸银溶液（0.5%），加热至近沸时，加 5mL 过硫酸铵溶液（15%），微沸 1min，迅速冷却至室温。根据锰含量的高低，按表 3-6规定进行稀释。将显色液倒入 1cm 或 5cm 比色皿中，于剩余溶液中滴加 1～3 滴亚硝酸钠溶液（0.3%）或 EDTA 溶液（5%）至紫红色褪去，以此作为参比溶液，在波长 530nm 处测量吸光度。

表 3-6　显色溶液的稀释体积及比色皿的选择

锰的质量分数（%）	显色溶液稀释体积/mL	锰标准溶液质量浓度/(mg/mL)	锰标准溶液的加入量/mL	比色皿/cm
0.02～0.3	50	0.10	0、0.5、1、1.5、2、3	5
0.3～2	100	1.00	0、0.5、1、1.5、2、2.5	1
1～6	250	1.00	0、1、2、3、4、5、6	1

（4）校准曲线的绘制　在 6 只 150mL 锥形瓶中，按表 3-6 依次加入锰标准溶液，加 5mL 混合酸，按试样溶液分析步骤氧化并冷却，按表 3-6 进行稀释，测量吸光度并绘制校准曲线。

（5）附注

1）将二价锰氧化至七价，要求在 $c(H^+)<4mol/L$ 的溶液中进行，本方法中选用 $c(H^+)=1\sim2mol/L$。氧化后的七价锰可以任意稀释，对酸度无严格要求。

2）过硫酸铵氧化时间 0.5～1min 已足够，不必煮沸至冒大气泡。若煮沸时间太长，吸光度会偏低，在硝酸银加入量少及酸度大时，这种影响更显著。但是显色后，将试液取下稍加静置，再冷却，对显色的完全与稳定是有利的。

3）随同试样做试剂空白，尤其是测定低含量锰时。

2. 硝酸铵氧化滴定法

（1）方法提要　试样用硝酸溶解后，在磷酸微冒烟的状态下，用硝酸铵将锰定量氧化至三价，化学反应式为

$$2MnHPO_4 + 3NH_4NO_3 + 2H_3PO_4 = 2NH_4MnH_2(PO_4)_2 + NH_4NO_2 + 2HNO_3 + H_2O$$

过量的硝酸铵立即与产生的亚硝酸盐反应，化学反应式为

$$NH_4^+ + NO_2^- = N_2 + 2H_2O$$

使反应中生成的亚硝酸盐完全分解，从而使二价锰氧化至三价锰的反应进行完全，然后以N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

由于钒、铈也被定量氧化并滴定，质量分数为1%的钒相当于质量分数为1.08%的锰，质量分数为1%的铈相当于质量分数为0.39%的锰。但在铜合金中，一般不含钒、铈，故不必进行校正。

（2）主要试剂

1）重铬酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.02000mol/L\right]$：称取0.9806g基准重铬酸钾溶于水中，于容量瓶中用水稀释至1000mL。

2）硫酸亚铁铵标准溶液[$c(Fe^{2+})=0.020mol/L$]：称取8.0g硫酸亚铁铵溶于300mL水中，加50mL硫酸，冷却后稀释至1000mL，在溶液中放入少许纯铝片或纯铝丝，放置数天，使溶液中存在的少量Fe^{3+}还原，然后用0.02000mol/L的重铬酸钾标准溶液标定。溶液的浓度可保持一个月以上。

其标定方法为：在250mL锥形瓶中，用滴定管或移液管加入20mL重铬酸钾标准溶液，加30mL水、5mL硫酸（1+1）、5mL磷酸（1+1）、1滴或2滴指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由樱桃红色转为亮绿色为终点。

硫酸亚铁铵标准溶液浓度的计算公式为

$$c(Fe^{2+}) = \frac{0.02000\times20.00}{V+B}$$

式中　V——滴定时所消耗硫酸亚铁标准溶液的体积（mL）；

B——指示剂校正值（mL），每滴指示剂约相当于0.020mol/L亚铁溶液0.04mL；

0.02000——重铬酸钾标准溶液的浓度（mol/L）；

20——滴定时消耗重铬酸钾标准溶液的体积（mL）。

3）N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液（0.2%）：称取0.2g N-苯代邻氨基苯甲酸及0.2g无水碳酸钠溶于水中，加热溶解，用水稀释至100mL，过滤后使用。

（3）分析步骤　称取0.2000g试样，置于300mL锥形瓶中，加5mL硝酸（1+1）溶解试样，加10mL磷酸，继续加热至微冒烟，取下，冷却约30s，加1~2g硝酸铵，不断摇动并吹去黄烟。此时锰被氧化成三价，冷却至温热（50~60℃），加约30mL水，用流水冷却，加10mL硫酸（1+4），用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至紫红色减淡，加2滴指示剂，继续滴定至蓝绿色为终点。

（4）结果计算　锰的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mn})=\frac{c(V+B)\times\frac{54.94}{1000}}{m_0}\times100\%$$

式中　c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

B——指示剂校正值（mL），每滴指示剂约相当于0.020mol/L亚铁溶液0.04mL。

m_0——试样的质量（g）；

54.94——锰的摩尔质量（g/mol）。

（5）附注

1）蒸发至冒磷酸烟时温度约为250℃，冷却30s后（约在220℃）加硝酸铵，这样测定的再现性较好。

2）加硝酸铵氧化后，冷却至50～60℃，立即加水。若在温度高时加水，因有亚硝酸盐还原而使测定结果偏低；如果冷却至室温再加水，常发生不能溶开的现象，致使测定失败。

九、铝的测定

1. CAS-CTMAB光度法

（1）方法提要　试样用盐酸-过氧化氢溶解，用硫脲、盐酸羟胺及CyDTA-Zn联合掩蔽铜、铁等，在pH=5～6时铝与铬天青S（CAS）、十六烷基三甲基溴化铵（CTMAB）形成蓝色的三元络合物，以此进行光度法测定铝。

本方法适用于磷的质量分数小于或等于0.5%的铜合金中铝含量的测定，测定范围为0.005%～0.05%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）CyDTA-Zn溶液［c(CyDTA-Zn)=0.10mol/L］：称取8.15g氧化锌，溶于20mL盐酸中，滴加氨水（1+1）至pH=5.5左右，另称取34.6g环己烷二胺四乙酸（CyDTA或DCTA），置于600mL烧杯中，加约500mL水，温热，滴加氨水（1+1）至溶解完全并调节酸度至pH=5.5左右，将两份溶液合并于1000mL容量瓶中，加水至刻度。

2）铬天青S溶液（0.05%）：称取0.1g铬天青S（CAS），置于100mL锥形瓶中，加约20mL水、20mL乙醇，在热水浴中加热溶解，移入200mL容量瓶中，用乙醇稀释至刻度。

3）十六烷基三甲基溴化铵溶液（0.2%）：称取0.6g十六烷基三甲基溴化铵（CTMAB），溶于200mL乙醇中，加水至300mL。

4）CAS-CTMAB混合溶液：移取CAS溶液（0.05%）及CTMAB溶液（0.2%），等体积混合。

5）乙酸钠溶液［4.0mol/L］：称取544g乙酸钠（$CH_3COONa\cdot3H_2O$）置于1000mL烧杯中，加400mL水，加热溶解后，加20mL铁溶液（1mg/mL，用氯化铁配制），充分搅拌，待生成的氢氧化铁沉淀凝聚并下沉后，用快速滤纸过滤，并稀释

至1000mL。

（3）分析步骤　称取0.1000g试样，置于100mL两用瓶中，加3mL盐酸（1+1）及1mL过氧化氢（30%），待试样溶解后，煮沸约30s，使多余的过氧化氢分解，冷却，加1.5g氯化铵，加少量水溶解后，加水至刻度。同时称取0.1g纯铜，以同样操作作为试剂空白。

移取10mL溶液及试剂空白各两份，分别置于50mL容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加1滴甲基橙指示剂（0.1%），滴加氨水（1+4）至黄色，立即滴加盐酸（1+23）至恰呈红色并过量1mL，加2mL盐酸羟胺溶液（10%）、5mL硫脲溶液（5%）、3mL CyDTA-Zn溶液（0.1% mol/L），摇匀，用吸管加入5mL CAS-CTMAB溶液、15mL乙酸钠溶液（4mol/L），加水至刻度。

参比溶液：同显色溶液操作，但在加入盐酸羟胺溶液前，加入5滴或6滴（约0.3mL）氟化铵溶液（0.5%），使铝络合而不显色。

用3cm比色皿，在波长620nm处测量试样溶液及空白溶液的吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取0.1g纯铜，按分析步骤溶解并稀释至100mL，分取10mL此溶液6份，分别置于50mL容量瓶中，依次加入0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL铝标准溶液（1μg/mL），按分析步骤显色后，以不加铝标准溶液的试液为参比溶液，测量吸光度。

（5）附注

1）本方法中加入1.5g氯化铵，使锡（Ⅳ）保留在溶液中而不影响铝的测定。

2）由于参比溶液中加入氟化铵后对比色皿有一定的侵蚀，为了保护比色皿，测定完毕后应立即将其洗净。比色皿使用多次后，会附着蓝色，影响吸光度，可用浓硝酸洗涤除去。

3）也可在电解铜后的溶液中分取部分试液，按分析步骤显色测量。

4）本方法不适用于铍青铜中铝的测定。

2. 苯甲酸铵分离-EDTA滴定法

（1）方法提要　试样用硝酸溶解，滴加氨水至刚生成铜的沉淀，然后用盐酸溶解沉淀，加入缓冲溶液和盐酸羟胺并加热，加入苯甲酸铵使铝沉淀，过滤，沉淀用盐酸溶解，加入过量的EDTA溶液，煮沸使铝与EDTA定量络合，在pH=5.5~6时，以二甲酚橙作指示剂，用锌标准溶液滴定过量的EDTA，然后加入氟化钠煮沸，置换出Al-EDTA中的EDTA，再用锌标准溶液滴定，依此计算出铝的质量分数。

（2）主要试剂

1）缓冲溶液：在1000mL盐酸（1+11）中，加入190g乙酸钠（$CH_3COONa\cdot 3H_2O$），混匀。此溶液pH值约为4.4。

2）苯甲酸铵洗涤液：在400mL水中，加入50mL苯甲酸铵溶液（8%）、50mL盐酸羟胺溶液（10%），混匀。

3）锌标准溶液［$c(Zn^{2+})=0.02000mol/L$］：称取1.308g纯锌（纯度99.99%以

上)，置于300mL烧杯中，以将少量的盐酸（1+1）溶解后，调节至pH=2~3，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度。

4）EDTA标准溶液［c(EDTA)=0.02000mol/L］：用基准试剂配制。

（3）分析步骤　称取0.2000~0.5000g试样，置于300mL烧杯中，加入10mL硝酸(1+1)，低温加热使试样溶解完全。如果试样中含锡，则应浓缩成糊状，然后加入10mL硝酸（1+100)，以溶解可溶性盐类，此时若有锰的氧化物，应滴加过氧化氢(3%）还原锰，加热煮沸以分解过量的过氧化氢。加热水约30mL，于低温处静置1h后，用慢速滤纸过滤并以热硝酸（1+100）充分洗涤沉淀，弃去沉淀，加水至试液体积约为80mL，滴加氨水至产生微量沉淀（仔细操作，以免过量，操作时应尽量避免沉淀附着在烧杯内壁上)，立即滴加盐酸（1+4)，使沉淀溶解成清澈的溶液，加70mL缓冲溶液、15~20mL盐酸羟胺（10%)，加热煮沸，加25mL苯甲酸铵溶液（8%)，充分搅拌后放置15~20min，使沉淀陈化。

用中速滤纸过滤，以温热的苯甲酸铵洗涤液充分洗涤后，用温水和温盐酸（1+2）将沉淀洗入原烧杯中，加热使沉淀溶解完全，冷却，加入过量的EDTA标准溶液［以10mL EDTA溶液（0.02mol/L）络合5.4mg铝，再过量10mL］，加热煮沸3~4min，加2滴或3滴对硝基酚指示剂（0.2%)，用氨水（1+1）调节至溶液呈微黄色，继续煮沸约1min，冷却（此时若溶液黄色消退，可滴加氨水至呈微黄色)，滴加盐酸（1+1）至黄色褪去，加10mL六次甲基四胺溶液（20%)，冷却，加3滴或4滴二甲酚橙指示剂（0.2%)，用锌标准溶液滴定至紫红色（不计数)。于试液中加1~2g氟化铵，煮沸1~2min，冷却，此时溶液如果呈浅红色，必须用盐酸（1+3）调至橙黄色，再用锌标准溶液滴定至紫红色为终点。

（4）结果计算　铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{cV\times\frac{26.98}{1000}}{m_0}\times100\%$$

式中　c——锌标准溶液的浓度（mol/L)；

V——滴定时所消耗锌标准溶液的体积（mL)；

m_0——试样的质量（g)；

26.98——铝的摩尔质量（g/mol)。

（5）附注

1）含铝的铜合金中大多含锰，因此采用苯甲酸铵分离法测定铝。本方法适用于铝含量大于0.5%（质量分数）的铜合金的测定。

2）也可在pH=6.5~7.0时，用PAN作指示剂，铜标准溶液作滴定剂进行滴定，可允许10mg锰存在。在pH=6.0~6.2时，用二甲酚橙作指示剂，用锌标准溶液滴定，只允许2mg锰存在。

十、硅的测定

1. 亚铁还原-硅钼蓝光度法

（1）方法提要　试样用稀王水溶解，滴加氢氟酸，使硅转化成氟硅酸。在微酸性

溶液中（pH = 1 ~ 2），加入钼酸铵与氟硅酸形成黄色的硅钼络离子，然后加入草酸，破坏磷、砷等与钼酸铵形成的络离子，用硫酸亚铁铵将黄色的硅钼络离子还原成硅钼蓝，以此进行光度测定。

（2） 主要试剂

1） 混合酸：盐酸、硝酸、水按 1∶1∶1 比例混合。

2） 硼酸饱和溶液：称取 60g 硼酸溶于热水，用水稀释至 1000mL。

3） 硫酸亚铁铵溶液（6%）：在 100mL 溶液中加 6 滴硫酸（1 + 1）。

（3） 分析步骤　称取 0.2000g 试样，置于 60mL 聚四氟乙烯（或聚乙烯）烧杯中，加 10mL 混合酸，温热溶解后，加 30mL 水，于水浴中加热至 50 ~ 60℃，滴加 10 滴氢氟酸（约 0.5mL），保温 15 min 以上，并用塑料棒断续搅拌，趁热加入 10mL 脲溶液（10%），使氧化氮分解，加 25mL 硼酸饱和溶液，搅匀后移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度（与此同时，称取 0.2g 纯铜作试剂空白一份），摇匀后移至原塑料烧杯中保存。

移取 10mL 或 5mL（硅质量分数大于 2.5% 时，需补加 5mL 试剂空白溶液）试液两份，分别置于 100mL 容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加 25mL 水、5mL 钼酸铁溶液（5%），放置 5 ~ 20min，加 10mL 草酸溶液（5%），立即加 5mL 硫酸亚铁铵溶液（6%），摇匀，用水稀释至刻度。

参比溶液：在摇动中顺序加入 25mL 水、10mL 草酸溶液（5%）、5mL 硫酸亚铁铵溶液（6%），用水稀释至刻度。

用 1cm 比色皿，在波长 660nm 处测量吸光度。

（4） 校准曲线的绘制　称取 0.2g 纯铜，依次加入 0mL、1mL、3mL、5mL、7mL、9mL、10mL 硅标准溶液（0.5mg/mL），同分析步骤操作，并稀释至 100mL。从这些溶液中各吸取 10mL，分别置于 100mL 容量瓶中，按分析步骤显色，用 1cm 比色皿，在波长 660nm 处，以不加硅标准溶液的试液作参比，测量吸光度。

（5） 附注

1） 本方法适用于硅质量分数为 0.2% ~ 5.0% 的铜合金的测定。

2） 操作中凡含有氢氟酸的溶液，均不能用玻璃器皿存放，以免因侵蚀玻璃而影响测定结果。尽管已加入硼酸，使多余的氢氟酸转变为氟硼酸，但是如果在玻璃器皿中存放较长时间（超过 3h），仍能侵蚀玻璃而影响测定结果。因此，试样溶液在定量稀释后，最好移到塑料杯中储存。

3） 也可采取加热显色：吸取 10mL 试液，置于 100mL 容量瓶中，加 5mL 钼酸铵溶液（5%），在沸水浴中加热 30s，用流水冷却，加 30mL 水、10mL 草酸溶液（10%）、5mL 硫酸亚铁铵溶液（6%），用水稀释至刻度。

4） 在分析过程中，应注意所用试剂的空白值，尤其当试样中硅含量较低时，必须扣除试剂空白。

5） 光度测量完毕后，应立即将比色皿洗净，以免被试液浸蚀。

2. 亚铁-氯化亚锡还原-硅钼蓝光度法

（1）方法提要　在不少铜合金中，硅以杂质形式存在。硅质量分数为 0.02% ~ 0.25% 的铜合金，可直接用硅蓝法光度测定。为了提高钼蓝的灵敏度，可在还原剂硫酸亚铁铵溶液中加入少量氯化亚锡。

（2）主要试剂

1）草酸铵溶液：在 700mL 水中，加 250mL 硫酸，摇匀，加 20g 草酸铵，溶解后冷却至室温，加水至 1000mL。

2）氯化亚锡溶液（1%）：称取 0.5g 氯化亚锡，溶于 10mL 盐酸中，加水至 50mL。此溶液可保存 3 ~ 4 天。

（3）分析步骤　称取 0.2000g 试样，置于 100mL 聚四氟乙烯（或聚乙烯）烧杯中，加 20mL 硝酸（1 + 3），加热溶解完全，于水浴中加热至 50 ~ 60℃，滴加 6 滴氢氟酸，放置 1 ~ 2 min 后，加 10mL 脲溶液（10%），摇匀，加 25mL 硼酸饱和溶液，摇匀，于 100mL 容量瓶中用水稀释至刻度，摇匀，立即将此溶液移入塑料瓶中储存。

移取 10mL 此溶液两份，分别置于 100mL 容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加 5mL 钼酸铵溶液（5%），在沸水中加热 30s，用流水冷却，加入 20mL 草酸铵溶液，摇匀，立即加入 10mL 硫酸亚铁铵溶液（6%）及 2 滴氯化亚锡溶液（1%），用水稀释至刻度。

参比溶液：依次加入 20mL 草酸铵溶液、5mL 钼酸铁溶液（5%）、10mL 硫酸亚铁铵溶液（6%）及 2 滴氯化亚锡溶液（1%），用水稀释至刻度。

用 5 cm 比色皿，在波长 720nm 处测量吸光度。

另称取 0.2g 纯铜，按上述方法溶解并显色后测量其吸光度。此吸光度为所用试剂的空白值。从试样的吸光度中减去试剂空白的吸光度后，从校准曲线上查得试样的硅含量。

（4）校准曲线的绘制　称取 0.2g 纯铜 6 份，分别置于塑料杯中，各加 2 0mL 硝酸（1 + 3），加热溶解完毕，冷却，依次加硅标准溶液（0.05mg/mL）0mL、1mL、3mL、5mL、7mL、9mL，于水浴中加热至 50 ~ 60℃，加 6 滴氢氟酸，以下按分析步骤显色。以不加硅标准溶液的试液作参比，测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）在加入硫酸亚铁铵溶液后，再加氯化亚锡溶液，可使硅钼蓝的色泽更加稳定。因为在高酸度溶液中，Fe^{3+} 能使硅钼蓝氧化而褪色。

2）在进行批量试样分析时，室温显色较方便。其操作方法如下：移取 10mL 试液，置于 100mL 容量瓶中，加 25mL 水、5mL 钼酸铵溶液（5%），在室温下放置 5 ~ 20min，加 20mL 草酸铵溶液，摇匀，加 10mL（其中预置 2 滴氯化亚锡溶液）硫酸亚铁铵溶液，用水稀释至刻度。

十一、火焰原子吸收光谱法测定铜及铜合金中铅、锌、铁、镁、镉、钴、镍、锰的含量

1. 方法提要

将试样溶解于硝酸、盐酸中，在原子吸收光谱仪对应波长处，于空气-乙炔火焰中测定铅、锌、铁、镁、镉、钴、镍、锰的吸光度，计算其质量分数。

该方法适用于铜合金中铅、锌、铁、镁、镉、钴、镍、锰含量的测定。测量范围和采用的测量波长见表3-7。

表3-7 测量范围和采用的测量波长

元素	测量范围（质量分数,%）	波长/nm	元素	测量范围（质量分数,%）	波长/nm
铅	0.002～4.0	283.3	镉	0.002～1.0	228.8
锌	0.002～1.0	213.8	钴	0.002～1.0	240.7
铁	0.002～5.0	248.3	镍	0.002～5.0	232.0
镁	0.002～1.0	283.2	锰	0.005～3.0	279.5

2. 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和去离子水。所用到的器皿均用硝酸（1+19）浸泡12h后，用水清晰干净。

1）高纯铜（铜的质量分数大于或等于99.999%）。

2）盐酸（1+1）。

3）硝酸（1+1）。

4）硝酸（1+19）。

5）氢氟酸（1.13g/mL）。

6）硼酸溶液（40g/L）。

7）氯化锶溶液（100g/L）。

8）铜基溶液（100g/L）：称取20.00g高纯铜置于400mL烧杯中，分次加入100mL硝酸（1+1）、50mL盐酸（1+1）冷溶，待激烈反应停止后，低温加热至完全溶解，煮沸驱除氮氧化物，冷却至室温，转移到200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

9）铅、锌、铁、镁、镉、钴、镍、锰标准溶液200μg/mL、50.0μg/mL、20.0μg/mL。

3. 仪器

原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔燃烧器，铅、锌、铁、镁、镉、钴、镍、锰元素空心阴极灯。

（1）灵敏度　原子吸收中用特征浓度表示其灵敏度，特征浓度越小，其灵敏度越高。在绘制校准曲线上，在吸光度0.1附近查得相当于吸光度改变量$\Delta A=0.10$的质量浓度改变量ΔC（μg/mL），然后计算特征浓度，公式为

$$c_k=\frac{Vc\times 0.0044}{VA}$$

特征浓度 c_k 表示产生1%的吸收（0.0044吸光度值）时待测元素溶液的质量浓度，单位为μg/mL。

（2）检出限　用吸光度为0.01左右的已知浓度溶液喷雾，选择适当的标尺放大倍率，使信号的波动清晰可读。在1min时间内记录10次吸光度（每次用相应的“零”校准溶液调零），计算检出限 D_L，公式为

$$D_L = \frac{csk}{A}$$

式中　D_L——检出限；

c——已知浓度；

s——吸光度标准偏差；

A——求得的吸光度平均值；

k——k值，取2。

求得的检出限一般不超过各分析方法标准中所规定的具体数值，也不超过仪器说明书标称值的2倍。

火焰原子吸收光谱特征浓度及检出限参数见表3-8。

表3-8　原子吸收光谱特征浓度及检出限参数

元素	特征浓度/(μg/mL)	检出限/(μg/mL)	元素	特征浓度/(μg/mL)	检出限/(μg/mL)
铅	0.2	0.02	镉	0.02	0.001
锌	0.01	0.001	钴	0.04	0.005
铁	0.04	0.005	镍	0.04	0.004
镁	0.003	0.0001	锰	0.03	0.001

（3）精密度　测量最高浓度校准溶液的吸光度10次，并计算其吸光度平均值和标准偏差。当其吸光度不低于0.3时标准偏差一般不超过该吸光度平均值的1.5%。测量最低浓度校准溶液（不是“零”浓度标准溶液）的吸光度10次，并计算其标准偏差。该标准偏差一般不应超过最高浓度校准溶液平均吸光度的0.5%。

4. 分析步骤

（1）称样量　依据被测元素含量，称取0.1000g、0.2000g、1.0000g试样。

（2）试样的溶解　将试样放置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（1+1）、5mL盐酸（1+1）冷溶，待激烈反应停止后，低温加热至完全溶解，煮沸驱除氮氧化物，冷却至室温，转移到100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。当试样中硅的质量分数大于0.5%时，将试样置于聚四氟乙烯烧杯中，加入10mL硝酸（1+1）、5mL盐酸（1+1），滴加数滴氢氟酸（1.13g/mL），低温加热至完全溶解，煮沸驱除氮氧化物，加10mL硼酸溶液（40g/L），混匀，冷却。若要测量镁含量，试液中要加入5mL氯化锶溶液（100g/L）。

（3）测量　在原子吸收光谱仪上，于各元素波长处，以空气-乙炔火焰，用水调零，分别测量各元素的吸光度。如果吸光度过高，则可适当将燃烧器偏转到合适位置。从校准曲线上计算试样溶液和空白试验溶液各被测元素的含量。

（4）校准曲线溶液的绘制　移取 0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 或者 0mL、5.00mL、10.00mL、15.00mL、20.00mL、25.00mL 铅、锌、铁、镁、镉、钴、镍、锰标准溶液，置于一组 100mL 容量瓶中，加入 10mL 硝酸（1＋1）和 5mL 盐酸（1＋1）冷溶，将校准曲线被测元素含量控制在表 3-9 规定的范围内。加入铜溶液（100g/L），使其量与测量试液中的铜量一致。用水稀释至刻度，混匀，按以上方法测量吸光度，减去零含量溶液的吸光度，以各元素的含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

表 3-9　校准曲线含量控制范围

元　　素	含量控制范围/(μg/mL)
镁	0～1.0
锌、镉	0～2.0
铁、镍、钴、锰	0～20.0
铅	0～40.0

也可以称取与试样量相同的数个与被测试样组成相近的铜合金标准物质，各元素有 4 个以上测量点，其含量尽可能呈梯度分布。

5. 结果计算

被测元素的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{M}) = \frac{(\rho - \rho_0) f V}{m} \times 100^{-4}$$

式中　$w(\mathrm{M})$——被测元素的质量分数；

ρ，ρ_0——从校准曲线上计算得到的试样溶液和空白试验溶液中被测元素的质量浓度（μg/mL）；

V——试样溶液的体积（mL）；

f——试样溶液的稀释倍数；

m——试样量（g）。

十二、ICP-AES 法测定铜和铜合金中银、铋、锑、砷、铁、镍等元素的含量

1. 方法提要

将试样以硝酸和盐酸的混合酸或者硝酸分解，在酸性介质中，使用 ICP 电感耦合等离子子发射光谱仪，于各元素对应的波长处测量其质量浓度。

本方法适用于铜及铜合金中银、铋、锑、砷、铁、镍、铅、锡、锌、锰、镉、硒、碲、铝、硅、钴、钛、镁、铍、锆、铬、硼、汞元素含量的测定。各元素测定范围见表 3-10。

表 3-10　各元素测量范围

元素	测量范围（质量分数,%）	元素	测量范围（质量分数,%）	元素	测量范围（质量分数,%）
银	0.001 ~ 1.50	锌	0.00005 ~ 7.00	钛	0.01 ~ 1.00
铋	0.00005 ~ 3.00	锰	0.00005 ~ 14.00	镁	0.01 ~ 1.00
锑	0.0001 ~ 0.10	镉	0.00005 ~ 3.00	铍	0.01 ~ 3.00
砷	0.0001 ~ 0.20	硒	0.0001 ~ 0.0020	锆	0.01 ~ 1.00
铁	0.0001 ~ 7.00	碲	0.0001 ~ 1.00	铬	0.01 ~ 2.00
镍	0.0001 ~ 35.00	铝	0.001 ~ 14.00	硼	0.0005 ~ 1.00
铅	0.0001 ~ 7.00	硅	0.001 ~ 5.00	汞	0.0005 ~ 0.10
锡	0.0001 ~ 10.00	钴	0.01 ~ 3.00		

2. 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用分析纯的试剂和去离子水。

1）高纯铜：铜质量分数大于99.999%，待测元素质量分数小于或等于0.00005%。

2）次亚磷酸钠。

3）碳酸铵。

4）氨水（0.9g/mL）：优级纯。

5）高氯酸（1.67g/mL）：优级纯。

6）氢氟酸（1.13g/mL）：优级纯。

7）硝酸（1.42g/mL）：优级纯。

8）硝酸（1+1）。

9）硝酸（1+100）。

10）盐酸（1.19g/mL）：优级纯。

11）盐酸（1+1）。

12）盐酸（1+120）。

13）混合酸：1体积盐酸（1+120）、3体积硝酸（1+1）和4体积水混合。

14）硝酸锰（1+10）：优级纯。

15）硼酸饱和溶液。

16）氢氧化钠溶液（100g/L）。

17）硝酸铅溶液（10g/L）：优级纯。

18）硫酸（1.84g/mL）。

19）硝酸（1+5）。

20）酚酞乙醇溶液（10g/L）。

21）次亚磷酸钠-盐酸混合洗液：每升洗液中含10g次亚磷酸钠和50mL盐酸（1.19g/mL）。

22）砷溶液（4g/L）：称取2.6g基准三氧化二砷（As_2O_3），置于100mL烧杯中，加入15mL氢氧化钠溶液（100g/L），微热溶解，移入500mL容量瓶中用水稀释至约

200mL，加入1滴酚酞乙醇溶液（10g/L），用盐酸（1+1）中和至红色褪去，用水稀释至刻度，混匀。

23）铁溶液（8 g/L）：称取57.8g硝酸铁［$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$］溶于1000mL硝酸（1+100）中，混匀。

24）洗涤液：称取10g碳酸铵溶于500mL水中，加入20mL氨水（0.9g/mL），混匀。

25）银、铋、锑、砷、铁、镍、铅、锡、锌、锰、镉、硒、碲、铝、硅、钴、钛、镁、铍、锆、铬、硼、汞标准溶液：根据试样中的含量，可以选用1000μg/mL、500μg/mL、250μg/mL、100μg/mL、10.0μg/mL的标准溶液。

3. 仪器

（1）电感耦合等离子体发射光谱仪测定条件（推荐） 等离子光谱仪测定条件见表3-11。

表3-11 等离子光谱仪测定条件

项　目	功率/W	辅助气流量/(L/min)	雾室压力/Psi①	泵速/(r/min)	积分时间/s
测定条件	1150	0.5	25	50	5~30

① 1Psi=6894.76Pa。

（2）元素分析线选择（推荐） 各元素分析线见表3-12。

表3-12 各元素分析线

元　素	Ag	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn
波长/nm	328.06	190.24	206.83	189.04	259.94	231.60	220.35	189.98
元　素	Zn	Mn	Cd	Se	Te	Al	Si	Co
波长/nm	206.20	257.61	226.50	196.09	214.28	396.15	288.15	228.61
元　素	Ti	Mg	Be	Zr	Cr	B	Hg	
波长/nm	334.94	285.21	313.10	339.19	267.71	249.77	194.22	

（3）精密度要求

1）短期精密度要求：连续测量待测元素标准溶液的绝对强度或相对强度10次，计算测量的相对标准偏差（RSD）。通常对质量浓度为5~10μg/mL的溶液，要求其相对标准偏差一般不超过1.0%。

2）长期精密度要求：每隔20min测量待测元素标准溶液的绝对强度或相对强度10次，计算测量的相对标准偏差（RSD）。通常对质量浓度为5~10μg/mL的溶液，要求其相对标准偏差一般不超过2.0%。

（4）分辨率要求 仪器在200nm处的光谱分辨率应小于0.01nm。

4. 分析步骤

（1）试样量 根据待测元素含量按表3-13称取试样（精确至0.0001g）。

表 3-13 试样量以及稀释体积

质量分数（%）	试样量/g	稀释体积/mL
0.0005 ~ 0.001	5.000	50
>0.001 ~ 0.1	1.000	100
>0.1 ~ 7.0	0.100	100
>7.0 ~ 35.0	0.100	200

（2）试样的处理

1）待测元素质量分数大于 0.001% 至表 3-7 规定的上限时（铅质量分数为 0.002% ~ 7.00%）

① 将称取的试样置于 150mL 烧杯中，加入 10 ~ 15mL 混合酸，盖上表面皿，低温加热至试样完全溶解，用水洗涤表面皿及杯壁，冷却，按表 3-10 移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

② 含硅、锆、钛的试样：将称取的试样置于 150mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 10 ~ 15mL 混合酸和 2 滴氢氟酸（1.13g/mL），低温加热（硅是待测元素时，加热温度不得超过 60℃）溶解。待试样完全溶解后，加入 5mL 硼酸饱和溶液，混匀，按表 3-10 移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，立即转移至原聚四氟乙烯烧杯中。

③ 含铬的试样：将称取的试样置于 150mL 烧杯中，加入 5 ~ 10mL 硝酸（1 + 1）、3 ~ 5mL高氯酸（1.67g/mL），盖上表面皿，加热使试样溶液蒸发至冒白烟（高氯酸烟约 1 ~ 2min），使溶液澄清，取下冷却至室温，用水洗涤表面皿及杯壁，按表 3-10 移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

④ 含银的试样：将称取的试样置于 150mL 烧杯中，加入 10 ~ 15mL 混合酸，盖上表面皿，加热至试样完全溶解，用水洗涤表面皿及杯壁，补加 10mL 盐酸（1.19g/mL），冷却，按表 3-10 移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

注意：称取 1.0000g 试样，银的质量分数大于 0.3% 时，加入 10 ~ 15mL 硝酸（1 + 1）溶解试样。

2）待测元素的质量分数小于或等于 0.001% 时

① 硒、碲：将称取的试样置于 400mL 烧杯中，加入 50mL 硝酸（1 + 1），盖上表面皿，低温加热至试样完全溶解，稍冷，加入 10mL 高氯酸（1.67g/mL），加热至冒白烟 2 ~ 3min，用水洗涤表面皿及杯壁，取下冷却。

加入 120mL 盐酸（1 + 1），低温加热使盐类溶解，加入 1.5mL 砷溶液（4g/L）、10g 次亚磷酸钠，搅拌至溶解，加热至溶液呈棕色，于水浴上加热至还原析出单体砷、硒、碲（时间为 1 ~ 1.5h），冷却至室温。

用脱脂棉过滤，以次亚磷酸钠-盐酸混合洗液洗涤烧杯 3 次，洗涤沉淀 3 ~ 5 次，再用水洗涤烧杯 3 次，洗涤沉淀 3 ~ 5 次。

将脱脂棉及沉淀移入原烧杯中，从漏斗上缓缓滴加 10mL 硝酸（1.42g/mL）、3mL 高氯酸（1.67g/mL），在电加热板上加热消化脱脂棉并溶解氧化砷、硒和碲至冒高氯

酸白烟1～2min使溶液澄清，取下冷却，用水洗涤表面皿及杯壁，按表3-10规定移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

② 铁、镍、锌、镉：将称取的试样置于250mL高形烧杯中，加入40mL硝酸（1+1），盖上表面皿，加热至试样完全溶解，煮沸除尽氮的氧化物，用水洗涤表面皿及杯壁。

加入3mL硝酸铅溶液（10g/L）、1mL硝酸锰（1+10）、1滴盐酸（1+120），用水稀释至130mL左右。

用两块半圆形表面皿盖上，在搅拌下（搅拌棒必须密封无孔）用4A/dm^2的电流密度电解除铜，待溶液褪色后，在不切断电流的情况下，提起电极并用水冲洗。

将溶液于低温电炉上加热，蒸发至体积25mL以下，冷却，按表3-10移入相应容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀（此溶液也可用于锑、砷、锡、碲的测定）。

③ 铋、锑、砷、锡、锰：将称取的试样置于400mL烧杯中，加入50mL硝酸（1+1），盖上表面皿，低温加热至试样完全溶解，煮沸除尽氮的氧化物。

加入10mL铁溶液（8g/L），用水稀释至200mL左右，在搅拌下缓缓加入氨水（0.9g/mL）至溶液呈深蓝色，过量20mL，加入10g碳酸铵，将溶液加热至微沸5min，放置1h。

用滤纸过滤沉淀，用热洗涤液洗涤烧杯及滤纸至滤纸无蓝色，弃去滤液，用水将沉淀洗入原烧杯中，滤纸上的残留沉淀用10mL热盐酸（1+1）溶解，以热水洗涤至滤纸无色，将洗液并入原烧杯中，低温加热蒸发至25mL以下，冷却，按表3-10规定移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀（此溶液也可用于碲的测定）。

3）铅的质量分数小于或等于0.002%时，按照2）中的③进行操作。

（3）校准曲线校准溶液的配制

1）采用基体匹配法配制校准曲线校准溶液：称取与试样相同量的高纯铜数份置于数个烧杯中，按照“试样的处理”进行操作，加入各元素标准溶液或它们的混合标准溶液，配制成校准曲线校准溶液，用水稀释至刻度，混匀。

2）采用同类标准物质溶液绘制校准曲线：称取数个与试样量相同的同类铜或铜合金标准物质，各元素有4个以上的测量点，其含量尽可能均匀分布。将称取的标准物质按照“试样的处理”进行操作，用水稀释至刻度，混匀。

（4）测量

1）仪器的准备：开启ICP光谱仪，预热1h以上，按操作说明对仪器工作条件进行优化，选择合适的分析条件，推荐使用表3-11和表3-12中的分析条件。按下点火键，点火后确认仪器运行参数在确认范围内，雾化系统及等离子火焰工作正常，稳定30min。

2）校准曲线的绘制及试样的测定：在ICP光谱仪上，于各元素选定的波长处，测量校准曲线各校准溶液的光谱强度，在每次吸入不同的校准溶液之间吸入去离子水。当校准曲线线性$r \geq 0.999$时，进行试样的测定（重复2次或3次）。在试样测定的间隙也要吸入去离子水，检查各测定元素谱线的背景并在适当的位置进行背景校正，由计

算机自动给出各测定元素的质量浓度。

5. 结果计算

各元素的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{M})=\frac{(\rho_1-\rho_0)V}{m}\times 100^{-4} \quad (1)$$

式中　ρ_0——空白溶液的质量浓度（μg/mL）；

ρ_1——试样溶液的质量浓度（μg/mL）；

V——试液的总体积（mL）；

m——试样的质量（g）。

第二节　铝及铝合金的分析方法

纯铝具有密度小，导热、导电性能好，耐蚀性好，色泽美观，无低温脆性以及易于加工成型等优点。但由于纯铝的强度较低，一般不作为结构材料使用。而在纯铝中加入其他合金元素制成铝合金，可大大提高其力学性能。此外，大部分铝合金可通过热处理方法进行强化，所以要求质量轻且强度高的零部件可采用铝合金制造。

铝合金可分为变形铝合金及铸造铝合金两大类。根据性能及用途不同，变形铝合金又可分为防锈铝、硬铝、锻铝、超硬铝及特殊铝等；铸造铝合金可分为铝硅系、铝铜系、铝镁系及铝锌系等。

在纯铝及铝合金中，主要分析元素有硅、铁、铜、镁、锌、锰、镍、钛等。其分析方法主要有光度法、络合滴定法及光谱法等。

一、硅的测定

1. 亚铁还原-硅钼蓝光度法

（1）方法提要　试样用氢氧化钠溶解，用过氧化氢氧化，硅以正硅酸盐的形式存在于溶液中，溶液用硝酸酸化后，在 pH＝1～2 的微酸性溶液中，硅酸与钼酸铵形成黄色的硅钼酸络合物，然后在草酸存在的情况下，用亚铁离子将硅钼络合物还原为钼蓝。

硅钼蓝在水相中有两个吸收峰，最大吸收波长在 815nm 处，其次是在 650nm 处，通常在波长 660～700nm 处测量吸光度。

选择还原条件时，应仅使硅钼杂多酸中的钼被还原，而游离钼酸中的钼不被还原。为了防止钼酸被还原并破坏磷钼杂多酸和砷钼杂多酸，通常使 $c(\mathrm{H^+})=1.5\mathrm{mol/L}$，向草酸铵溶液中加入足够的硫酸，以硫酸亚铁铵作还原剂。

硅钼杂多酸的形成速度因温度升高而加快，在沸水浴中加热 30s 即能使反应进行完全。但加热时间不宜太长，以免使硅酸聚合而影响测定结果。

（2）主要试剂

1）钼酸铵溶液（5%）：称取 5g 钼酸铵，溶于 50～60℃的温水中，用慢速滤纸过滤后用水稀释至 100mL，储于塑料瓶中。

2）草酸铵溶液：在 700mL 水中加入 250mL 硫酸，搅匀后趁热加入 30g 草酸铵，搅

拌至溶解并稀释至1000mL。

3）硫酸亚铁铵溶液（6%）：每100mL溶液中加入6滴硫酸（1+1）。

（3）分析步骤　按试样中硅含量称取0.1000~0.4000g试样，置于400mL的聚四氟乙烯烧杯中，加10mL氢氧化钠溶液（40%），待分解完毕后滴加过氧化氢（30%）并蒸发至浆状，使硅化物等氧化完全，冷却，加水至约50mL，小心地加入热硝酸（1+1）(其用量见表3-14)［如果试液中有棕色沉淀，可滴加几滴亚硝酸钠溶液（1%）或过氧化氢溶液（30%）至溶液澄清］，加入少许脲或氨基磺酸，使氮的氧化物分解，冷却，移入容量瓶中（见表3-14），用水稀释至刻度。与此同时，按同样操作配制试剂空白一份。

表3-14　不同硅含量时的试样分析及校准曲线条件

硅含量（质量分数,%）	称样量/g	硅标准溶液（0.4mg/mL）的加入量/mL	酸化时硝酸用量（1+1）/mL	稀释体积/mL	比色皿/cm
<0.5	0.4000	0、1、2、3、4、5	34	200	2
0.1~1	0.4000	0、1、3、5、7、9	34	200	2
1~3	0.2000	0、4、8、10、12、15	34	200	1
3~7	0.1000	0、6、8、10、14、18	34	200	1
7~20	0.1000	0、10、20、30、40、50	50	500	1

移取10mL试液两份，分别置于100mL容量瓶中（硅质量分数小于0.5%，置于50mL容量瓶中），用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加5mL钼酸铵溶液（5%），在沸水中加热30s（加热时不断摇动），用流水冷却，加入20mL草酸铵溶液、10mL硫酸亚铁铵溶液（6%），用水稀释至刻度。

参比溶液：依次加入20mL草酸铵溶液、5mL钼酸铵溶液（5%）、10mL硫酸亚铁铵溶液（6%），加水至刻度。

用1cm或2cm比色皿，在波长660nm处测量吸光度。从试样的吸光度读数中减去试剂空白的吸光度读数后，在校准曲线上查得试样中的硅含量。

（4）校准曲线的绘制　依据表3-14称取0.1~0.4g纯铝6份，同分析步骤溶解、酸化并移入容量瓶中，分别加入硅标准溶液，用水稀释至刻度，从中移取10mL，分别置于100mL容量瓶中（硅质量分数小于0.5%时，置于50mL容量瓶中），以下按分析步骤显色，用不加硅标准溶液的试液作参比溶液，测量吸光度并绘制校准曲线。

（5）附注

1）本方法适用于硅质量分数为0.1%~20%的纯铝及铝合金的测定。同一份试样溶液，除测定硅外，还可用于测定铜、铁、锰、镍等元素用。但用于测定硅时，试液不宜放置太久，一般应在当天完成测定。因为在酸性溶液中硅酸容易聚合，而使硅的测定结果偏低。

2）分析纯铝及铝合金试样时，用氢氧化钠溶样较为稳妥。因为氢氧化钠与铝作用

较快，而且合金中的硅化物在碱溶液中也较为容易分解而生成硅酸盐。对于硅含量较高的试样，在溶解时还需加入过氧化氢帮助分解和氧化（硅和铝）。

氢氧化钠溶液使用时应现配（在塑料瓶中），所用的固体氢氧化钠必须是干燥的，也可直接加入固体。注意每一份试样的氢氧化钠用量应保持一致，以免引起空白的不一致。

3）在分析试样的同时要做空白试验，尤其是测定硅含量低的试样时，空白试验的影响尤其显著。

4）高硅铝合金也可采用钼黄法测定，即在波长420nm处直接测定β硅钼杂酸的吸光度。其方法为：称取0.4000g试样，置于聚四氟乙烯烧杯中，按分析步骤溶解、酸化并稀释至200mL，移取20mL试液，置于250mL容量瓶中，加17mL硝酸（1+15），加水至约200mL，加20mL钼酸铵溶液（5%），用水稀释至刻度，在5～30min内，用1cm比色皿，在波长420nm处，以试剂空白为参比溶液，测量吸光度（称取纯铝做试剂空白，按相同方法处理）。

校准曲线的绘制：移取20mL试剂空白试液6份，分别置于250mL容量瓶中，一次加入硅标准溶液（0.5mg/mL）0mL、2mL、4mL、6mL、8mL、10mL，各加17mL硝酸（1+15），以下操作同上。

2. 重量法

（1）方法提要　试样用氢氧化钠溶解，硅以硅酸盐的形式存在于溶液中，将溶液酸化后，使硅酸钠转化为硅酸，将酸化后的溶液蒸发至冒高氯酸烟，使硅酸脱水聚合成$SiO_2 \cdot xH_2O$沉淀析出。将硅酸沉淀经过滤、洗涤和灼烧后得到二氧化硅，但此二氧化硅并不纯净，常混有少量铝、铁、钛等元素的氧化物，应再用硫酸、氢氟酸处理，使硅以四氟化硅状态挥发，再次灼烧、称量，由两次称量的差求得硅含量。

（2）主要试剂

1）氢氧化钠溶液（40%）：储存于塑料瓶中。

2）高氯酸（3+2）。

（3）分析步骤　称取0.3500～1.0000g试样（使所称取试样中硅的量在0.01～0.075g之间），置于400mL的聚四氟乙烯烧杯中，加10～20mL氢氧化钠溶液（40%），待剧烈反应停止后，加热蒸发浓缩至浆状，在此过程中分数次滴加过氧化氢（30%），使硅氧化成硅酸盐，冷却，用少量水冲洗杯盖及杯壁，小心地加40mL高氯酸（3+2）、5mL硝酸及5mL亚硫酸（6%），加热蒸发至冒高氯酸烟并维持15min，冷却，加100mL热水，搅拌并稍加热使盐类溶解，加少量纸浆，用中速滤纸过滤，用橡胶棒将沉淀全部转移至滤纸上，用热水充分洗涤至滤液不呈酸性。

将滤液再次蒸发至冒烟，冷却，稀释，立即过滤洗净。

将两次沉淀及滤纸置于铂坩埚中，干燥，于低温加热灰化，在1100℃灼烧30min，取出坩埚置于干燥器中冷却至室温（约需45min），称量质量（m_1）。

在坩埚中滴加3～5滴硫酸（1+1）、3～5mL氢氟酸，蒸发冒烟至干，再于1100℃灼烧15min，在干燥器中冷却，称量质量（m_2）。

（4）结果计算　硅的质量百分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Si})=\frac{(m_1-m_2)\times 0.4674}{m_0}\times 100\%$$

式中　m_1——坩埚和不纯二氧化硅的质量（g）；

m_2——二氧化硅挥发后坩埚及残渣的质量（g）；

0.4674——二氧化硅换算成硅的系数；

m_0——称样量（g）。

（5）附注

1）配制和量取氢氧化钠溶液时，均应使用塑料器皿，不能与玻璃器皿接触。配好的氢氧化钠溶液应储存于塑料瓶中。

2）试样宜用氢氧化钠溶解（辅以过氧化氢氧化），这种方法可使各种状态的硅都能有效地转化成硅酸盐。若用酸溶解，有些相态（如 Mg_2Si）虽能与酸作用，但将引起硅的挥发损失，化学反应式为

$$Mg_2Si + 4H^+ = SiH_4\uparrow + 2Mg^{2+}$$

3）也可采用硫酸［加 40mL 硫酸（1+1）］冒烟脱水，特别是对含锡、锑的试样，用硫酸脱水较为妥当。但是，如果冒烟时间过长或冒烟温度过高，则容易生成不溶性盐类。

4）溶解后必须立即过滤，放置时间不能太长，因为 $SiO_2\cdot xH_2O$ 在溶液中有一定的溶解度。

5）在试样分析的同时做空白试验。空白试验时主要考虑从器皿中溶下的硅及试剂中的少量硅，还有滤纸的灰分，质量一般为 0.2～0.5mg（二氧化硅），应从试样测定结果中扣除。

二、铜的测定

1. 双环己酮草酰双腙光度法

（1）方法提要　试样用氢氧化钠溶解，加硝酸酸化，以柠檬酸铵掩蔽铝、铁等，在 pH=8.5～9.3 的氨性介质中，双环己酮草酰双腙（BCO）与铜（Ⅱ）形成蓝色络合物，以此进行铜的光度法测定。

本方法适用于铝及铝合金中铜含量的测定，测定范围为 0.05%～5%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）双环己酮草酰双腙溶液（0.1%）：称取 0.5g BCO，加少量水，用玻璃棒仔细压碎，加 50mL 乙醇和 400mL 约 60℃的水，搅拌溶解（有不溶物时可过滤），以水稀释至 500mL。

2）中性红指示剂溶液：0.1%的乙醇溶液。

（3）分析步骤　称取 0.1000g 试样，置于 100mL 两用瓶中，加 2g 氢氧化钠、10mL 水，加热溶解完全后滴加数滴过氧化氢（30%），再加热至无小气泡，稍冷，小心加入 20mL 硝酸（1+1），使溶液酸化，加热至盐类溶解，加入少许脲（约 0.5g），使氧化氮分解，冷却，用水稀释至刻度。

1）铜的质量分数为1%～5%试样的分析步骤：移取10mL试液两份，分别置于100mL容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加1mL柠檬酸铵溶液（50%），加约20mL水，加1滴中性红指示剂，滴加氨水（1+1）至溶液由红色变黄色，再过量8～10滴，在摇动下加入20mL BCO溶液（0.1%），用水稀释至刻度。

参比溶液：仅不加BCO溶液，其余同显色溶液的操作。

2）铜质量分数为0.05%～1%试样的分析步骤：移取10mL试液两份，分别置于50mL容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加1mL柠檬酸铵溶液（50%），加约10mL水，加1滴中性红指示剂，滴加氨水（1+1）至溶液由红色变黄色，再过量4滴或5滴，在摇动下加入10mL BCO溶液（0.1%），用水稀释至刻度。

参比溶液：操作与显色溶液相同，但不加BCO溶液。

用1～5cm比色皿，在波长600nm处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　在100mL或50mL容量瓶中，依次加入一定量的铜标准溶液（见表3-15），按分析步骤显色、测量。

表3-15　不同铜含量时校准曲线条件

铜含量（质量分数,%）	铜标准溶液（10μg/mL）的加入量/mL	显色体积/mL	比色皿/cm
1～5	0、5、10、20、30、40、50	100	1
0.5～1	0、2、4、6、8、10	50	2
0.05～0.5	0、1、2、3、4、5	50	5

（5）附注

1）铜（Ⅱ）-BCO络合物的色泽和稳定性受pH值影响很大，因此要严格控制pH值。氨水应采用新开瓶的试剂配制并注意保持密闭，避免因浓度降低而影响pH值。

2）10mL BCO溶液（0.1%）可络合显色0.4mg铜。

3）室温低于10℃时，显色后应放置10min，室温高于10℃时只需放置5min，而室温较高时（如大于30℃）应立即测量。

2. 新亚铜灵萃取光度法

（1）方法提要　试样用氢氧化钠溶解，用硝酸酸化，在柠檬酸铵存在的情况下，用盐酸羟胺将铜（Ⅱ）还原为铜（Ⅰ），在PH=4～6的条件下，与新亚铜灵（2,9-二甲基-1,10-二氮菲）形成黄色络合物，用三氯甲烷（或戊醇、异戊醇等）萃取，测量其吸光度。

络合物的吸收峰在波长455nm处，色泽极为稳定，即使放置数天也无变化。纯铝及铝合金中的共存元素对测定无干扰。

（2）主要试剂

1）盐酸羟胺溶液（10%）：当日配制。

2）新亚铜灵溶液：0.1%乙醇溶液。

（3）分析步骤　称取0.1000或0.2000g试样，置于200mL锥形瓶中，加2g氢氧化钠及10mL水，待作用完毕后加入20mL硝酸（1+1）酸化，加热使盐类溶解，冷却，移入125mL分液漏斗中，加5mL盐酸羟胺溶液（10%）、5mL柠檬酸铵溶液（50%），摇匀，滴加氨水至刚果红呈紫色（pH=4左右），加5mL硝酸铵溶液（10%），摇匀，加5mL新亚铜灵溶液（0.1%），放置5min，用移液管加20mL三氯甲烷，振摇萃取1min，静置分层，有机相通过脱脂棉滤入干燥的5cm比色皿中，用玻璃片盖好比色皿，勿使三氯甲烷挥发。在波长455nm或460nm处，以三氯甲烷为参比测量吸光度。

在分析试样的同时，按同样操作配制试剂空白一份。

（4）校准曲线的绘制　在5只125mL分液漏斗中，依次加入铜标准溶液（5μg/mL）0mL、0.5mL、1mL、2mL、3mL，各加水至约40mL，按分析步骤操作。以不加铜标准溶液的试液为参比，测量吸光度。

（5）附注

1）本方法所述条件适合于分析铜质量分数为0.001%～0.02%的纯铝及铝合金试样。

2）新亚铜灵在pH=3～10的酸度范围内与铜（Ⅰ）反应生成黄色络合物，通常控制在pH=4～6，可用pH试纸检查。

三、铁的测定

在此介绍1,10-二氮菲光度法。

（1）方法提要　试样用氢氧化钠溶解，用硝酸酸化，在pH=3～5的微酸性溶液中，1,10-二氮菲与铁（Ⅱ）形成橙红色络合物，以此进行光度测定。

铁（Ⅱ）与1,10-二氮菲在pH=2～9的溶液中形成橙红色络合物，但在pH=3～5中显色时，大量铝不干扰测定。铜（Ⅱ）、镍（Ⅱ）、锌（Ⅱ）也能与1,10-二氮菲生成络合物，从而使铁显色不完全，而加入足够量的1,10-二氮菲可允许在1mg铜（Ⅱ）、镍（Ⅱ）等元素存在的情况下进行铁的测定。

（2）主要试剂

1）缓冲溶液：称取272g乙酸钠（$CH_3COONa \cdot 3H_2O$），溶于500mL水中，加240mL冰乙酸，用水稀释至1000mL。

2）1,10-二氮菲（0.2%）：储存于棕色瓶中。

（3）分析步骤　称取0.1000g试样，置于100mL两用瓶中，加1g氢氧化钠、5mL水，待作用完毕滴加过氧化氢（30%），使硅化物氧化，稍冷，加15mL硝酸（1+1），使溶液酸化，加热使盐类溶解，加入少许脲，冷却，加水至刻度（于另一个100mL两用瓶中，加入相同量的氢氧化钠和硝酸，按同样的方法处理，作为试剂空白）。

移取10mL试液两份，分别置于50mL容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加2mL抗坏血酸溶液（1%）、10mL 1,10-二氮菲溶液（0.2%）、5mL缓冲溶液，投入1小块刚果红试纸，如果呈蓝色，则应滴加氨水（1+3）至呈红色，用水稀释至刻度。

参比溶液：同上操作，但不加1,10-二氮菲溶液。

放置5～10min，用1～3cm比色皿，在波长510nm处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制

1）铁含量为5～50μg/50mL试样的校准曲线的绘制：在6只50mL容量瓶中，依次加入铁标准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL，按分析步骤显色后，用3cm比色皿，以不加铁标准溶液的试液为参比溶液，测量吸光度。

2）铁含量为20～200μg/50mL试样的校准曲线的绘制：在6只50mL容量瓶中，依次加入铁标准溶液（10μg/mL）0mL、2mL、5mL、10mL、15mL、20mL，按分析步骤显色后，用1cm比色皿，以不加铁标准溶液的试液为参比溶液，测量吸光度。

（5）附注

1）本方法适用于纯铝及铝合金中铁含量的测定，测定范围为0.05%～2.0%（质量分数）。

2）当共存的铜（Ⅱ）、镍（Ⅱ）超过允许量时，可用EDTA掩蔽，即在加1,10-二氮菲溶液之前，先加1mL EDTA溶液（10%），加热至70～80℃。但在EDTA存在的情况下，显色酸度必须控制在pH=4.5～6.0，故必须改用pH=5.7的缓冲溶液。其配制方法如下：称取200g乙酸钠（$CH_3COONa\cdot 3H_2O$）溶于400mL水，准确加入9.2mL冰乙酸，用水稀释至1000mL。

四、锰的测定

1. 过硫酸铵氧化光度法

（1）方法提要　试样用氢氧化钠溶解，用硝酸酸化，在硫酸、硝酸、磷酸混合酸溶液中，在催化剂硝酸银存在的情况下，过硫酸铵将二价锰氧化为紫红色的高锰酸，以此进行锰的光度测定。

氧化时，要求溶液的$c(H^+)<4mol/L$，一般在1～2mol/L的混合酸溶液中进行。磷酸的存在，可使锰（Ⅱ）形成磷酸盐络离子，因而能顺利地将其氧化至七价，避免了在氧化过程中形成四价锰的可能性。在部分氧化后的试液中加EDTA溶液或亚硝酸钠溶液，可使七价锰还原，以此作为光度测定的参比溶液，这样可消除试样底液色泽的影响。

（2）主要试剂

1）定锰混合酸：在500mL水中，加25mL硫酸、30mL磷酸、30mL硝酸、0.1g硝酸银，搅拌使硝酸银溶解后，加水至1000mL。

2）过硫酸铵溶液（15%）：宜当天配制。

（3）分析步骤　称取0.1000g试样，置于100mL两用瓶中，加2g氢氧化钠，加约10mL水，加热使试样溶解，滴加过氧化氢（30%）使硅化物分解并氧化，稍冷，加15mL硝酸（1+1），加热使盐类溶解［如果溶液中有棕色二氧化锰沉淀存在，应加数滴亚硝酸钠溶液（0.3%）使沉淀溶解，煮沸除去黄烟］，加20mL定锰混合酸、10mL过硫酸铵溶液（15%），煮沸约30s，冷却，用水稀释至刻度。

倒入部分显色溶液于1～3cm比色皿中，在剩下的溶液中滴加EDTA溶液（5%）

或亚硝酸钠溶液（0.3%），使高锰酸的紫色褪去后，倒入另一同样厚度的比色皿中作为参比溶液，在波长530nm处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　在100mL两用瓶中，依次加入锰标准溶液（0.1mg/mL）0mL、0.5mL、2.5mL、5mL、7.5mL、10mL、15mL、20mL，各加水至约30mL，然后加定锰混合酸20mL、过硫酸铵溶液（15%）10mL，煮沸约30s，以下按分析步骤操作。以不加锰标准溶液的试液为参比溶液，测量吸光度，绘制校准曲线。

（5）附注

1）本方法适用于铝合金中锰含量的测定，测定范围为0.05%~2%（质量分数）。

2）过硫酸铵氧化0.5~1min已足够，不必煮沸至冒大气泡。煮沸时间太长时，吸光度会偏低。硝酸银加入量少或酸度大时，这种影响更显著。

2. 高碘酸钾氧化光度法

（1）方法提要　试样用氢氧化钠溶解，在硫酸、磷酸、硝酸介质中，用高碘酸钾将锰（Ⅱ）氧化至锰（Ⅶ），以此进行光度测定。

（2）主要试剂

1）氢氧化钠溶液（30%）：储存于塑料瓶中。

2）混合酸：将50mL硫酸（1+2）、150mL硝酸（1+1）、100mL磷酸混匀。

（3）分析步骤

1）锰质量分数为0.1%~2%试样的分析步骤：称取0.1000g试样，置于100mL两用瓶中，加5mL氢氧化钠溶液（30%），待作用完毕后滴加过氧化氢（30%）分解硅化物，稍冷，加入25mL混合酸，加热使盐类溶解并煮沸除去氮氧化物，小心地加入0.5g碘酸钾，加水至体积约为40mL，加热煮沸2min后保持微沸3min，冷却，用水稀释至刻度。

倒出部分显色液置于1cm或2cm比色皿中，于剩余显色溶液中加数滴亚硝酸钠溶液（0.3%），使锰（Ⅶ）的色泽褪去，将此溶液倒入另一只同样厚度的比色皿中作为参比溶液，在波长530nm处测量吸光度。

2）锰质量分数为0.002%~0.1%试样的分析步骤：称取1.000g试样，置于150mL锥形瓶中，加入10mL氢氧化钠溶液（30%），待作用完毕后滴加过氧化氢（30%）数滴分解硅化物，稍冷，加30mL混合酸，加热使盐类溶解并煮沸，除去黄烟，小心地加入0.5g高碘酸钾，加热煮沸2min后继续保持微沸3min，冷却，移入50mL容量瓶中，加水至刻度。以下用5cm比色皿，按上述方法测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制

1）锰含量为0.1~2.0mg试样的校准曲线的绘制：在6只100mL两用瓶中，依次加入锰标准溶液（0.1mg/mL）0mL、2mL、4mL、8mL、16mL、20mL，各加25mL混合酸，加水至约45mL，加0.5g高碘酸钾，加热煮沸2min并继续微沸3min，冷却，加水至刻度。用1cm或2cm比色皿，以不加锰标准溶液的试液为参比溶液，在波长530nm处测量吸光度，绘制校准曲线。

2）锰含量为0.02~0.2mg试样的校准曲线的绘制：在5只50mL两用瓶中，依次

加入锰标准溶液（0.1mg/mL）0mL、0.5mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL，各加20mL混合酸，加水至约30mL，加0.5g高碘酸钾，以下操作同上。

（5）附注

1）本方法适用于锰含量的测定，测定范围为0.002%～2.0%（质量分数）。

2）有大量磷酸存在时会使锰形成磷酸盐络合物，因而能顺利地将锰氧化至七价。

3）铋（Ⅲ）、锡（Ⅱ）、锡（Ⅳ）的存在会使溶液产生浑浊，应改用过硫酸铵氧化法测定锰。

五、镁的测定

1. 偶氮氯膦Ⅰ光度法

（1）方法提要　试样用稀盐酸溶解，过滤分离铜、硅等不溶物，用三乙醇胺、1,10-二氮菲联合掩蔽铝、铁、镍、锰、锌等，稀土及钙以EGTA-Pb置换掩蔽，然后在pH=10.0±0.1的碱性溶液中，镁与偶氮氯膦Ⅰ形成紫红色络合物，以此进行光度法测定。

（2）主要试剂

1）1,10-二氮菲溶液（0.4%）：溶于50%乙醇中。

2）EGTA-Pb溶液［c(EGTA-Pb)=0.005mol/L］：称取1.9g乙二醇二乙醚二胺四乙酸（EGTA），溶于200mL水中，加热，滴加氢氧化钠溶液（10%）至恰好溶解，调节pH值为5～6，另取1.53g氯化铅，加水约300mL，加热溶解后与EGTA溶液混合，冷却，用水稀释至1000mL。

3）硼砂缓冲溶液：称取21g硼砂、4g氢氧化钠，加水溶解后，稀释至1000mL。

（3）分析步骤　称取0.1000g试样，置于100mL锥形瓶中，加5mL盐酸（1+1），待剧烈作用停止后，加热至微沸，冷却，移入200mL容量瓶中，以水稀释至刻度，进行干过滤。

移取5mL试液，置于50mL容量瓶中，加5mL三乙醇胺溶液（3+7）、5mL 1,10-二氮菲溶液（0.4%）、2mL EGTA-Pb溶液、5mL硼砂缓冲溶液，摇匀，准确加入5mL偶氮氯膦Ⅰ溶液（0.025%），以水稀释至刻度。

将显色溶液倒入2cm或3cm比色皿中，在剩余溶液中加2滴EDTA溶液（0.05mol/L），摇匀，使镁络合物褪色，以此作为参比溶液，在波长580nm处测量吸光度。

随同试样做试剂空白，从试样吸光度中减去试剂空白的吸光度后再查校准曲线求得结果。

（4）校准曲线的绘制　称取0.1g纯铝，置于100mL锥形瓶中，按上述方法溶解，置于200mL容量瓶中，用水稀释至刻度。移取5mL容该溶液6份，分别置于50mL容量瓶中，依次加入镁标准溶液（5μg/mL）0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL，按分析步骤显色，以不加镁标准溶液为参比溶液测量吸光度，绘制校准曲线。

（5）附注

1）本方法适用于镁含量的测定，测定范围为0.1%～1.0%（质量分数），在镁含

量为0～15μg/50mL时符合比尔定律，镁含量为15～25μg/50mL时校准曲线略向含量轴弯曲，应引起注意。

2）偶氮氯膦Ⅰ为深红色结晶粉末，易溶于水，在中性或酸性介质中呈红色，在碱性溶液介质中呈紫色。试剂吸收峰在波长530nm处，而镁的络合物吸收峰在波长546～582nm处，在波长580nm处试剂吸收最小。本方法中选用在波长580nm处测量。

3）在50mL体积内，偶氮氯膦Ⅰ用量在1～1.3mg时吸光度最大。超过此浓度时，空白值增高时，反而使灵敏度下降。

4）显色反应能即刻完成，可稳定3h。

5）加5mL三乙醇胺（3+7），能掩蔽3mg铝。如果铝含量超过此值，虽然可以增加三乙醇胺的用量，但是镁的吸收度却有所下降。所以，对于镁含量小于0.1%（质量分数）的试样，用增加称样量或减少稀释度等办法无法解决。

6）本方法要求严格控制酸度。但为简化操作，不用另外调节酸度的方法而要求控制溶样酸的加入量。此外，在试样作用完毕后，不要煮沸太长的时间，以免蒸发过多的酸而影响最终的pH值。

7）本方法中铍的干扰严重，而且没有有效的掩蔽剂，其允许共存量仅为0.5μg。

2. 分离-EDTA滴定法

（1）方法提要　试样用氢氧化钠溶解，加入适量的三乙醇胺及EDTA溶液，过滤，使镁与基体铝及大部分的铜、铁、镍、锰、锌、钙等元素分离。在此条件下，可能和镁一起沉淀的元素只有钛、锆、汞、银、钍及稀土。就纯铝及铝合金而言，在少数牌号中可能含有钛、锆或稀土，一般不存在汞、银、钍。

按上述条件溶样并过滤后所得到的镁的沉淀虽然比较纯净，但是仍可能吸附少量其他元素。为了避免使用氰化物作为掩蔽剂，本方法中在pH=6～7的条件下用DDTC沉淀分离其他元素后进行滴定。

（2）主要试剂

1）缓冲溶液（pH=10）：在每1000mL溶液中，含570mL氨水及67g氯化铵。

2）EDTA标准溶液［c(EDTA)=0.01000mol/L或0.02000mol/L］。

（3）分析步骤　称取0.2000～2.0000g试样，置于400mL烧杯中，加6～25g氢氧化钠、20mL水，待作用完毕后加热并滴加过氧化氢数次，使试样溶解完全，加10～20mL三乙醇胺（1+2），搅匀，加约200mL水，加热煮沸，加5mL EDTA溶液（0.02mol/L），继续煮沸2min，停止加热，加入5mL过氧化氢（3%），搅匀，冷却，过滤，用氢氧化钠溶液（2%）洗涤，弃去滤液，用热盐酸（1+2）及少量过氧化氢（3%）从滤纸上将沉淀溶解，将溶液接收于原烧杯中，用热水洗净滤纸，用氨水（1+1）将溶液中和至刚果红试纸呈灰紫色（pH=3），加水稀释至约50mL，加少许纸浆，加20mL DDTC溶液（5%），摇匀（此时溶液酸度在pH=6～7），用慢速滤纸过滤，用少量水洗涤烧杯及沉淀，加5mL三乙醇胺（1+2）、20mL缓冲溶液（pH=10），加数滴铬黑T指示剂（0.5%三乙醇胺溶液），用EDTA标准溶液滴定至溶液恰呈蓝色。

（4）结果计算　镁的质量百分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mg})=\frac{cV\times\frac{24.30}{1000}}{m}\times100\%$$

式中　c——EDTA 标准溶液的浓度 mol/L；

V——滴定时所消耗的 EDTA 标准溶液的体积（mL）；

24.30——镁的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）镁含量为 0.1%～0.5%（质量分数）时，称样量为 2g；镁含量为 0.5%～1%（质量分数）时，称样量为 1g；镁含量为 1%～5%（质量分数）时，称样量为 0.5g；镁含量为 5%～12%（质量分数）时，称样量为 0.2g。称取 2g 试样时，溶解后加 20mL 三乙醇胺（1+2）。

2）溶解高硅铝合金时，称取 1g 试样时加入 10g 氢氧化钠，称取 2g 试样时加入 25g 氢氧化钠。溶解低硅铝合金时，每克试样用 6g 氢氧化钠已足够。用 10g 以上氢氧化钠溶样时，在过滤前应适当加大溶液的稀释度，以免过滤时腐蚀滤纸。

3）高硅试样在溶解后，应加热至白色晶状沉淀全部溶解，否则，沉淀中带下的铝、硅增加，会影响以后的测定。

4）加入铜试剂后，操作要紧凑，时间长了铜试剂易分解，使溶液产生浑浊，影响滴定终点的观察。

六、镍的测定

在此介绍丁二酮肟光度法。

（1）方法提要　试样用氢氧化钠溶解，用硝酸酸化，在酒石酸钾钠存在的情况下，在碱性介质中，过硫酸铵作氧化剂，镍与丁二酮肟生成酒红色络合物，以此进行光度测定。

铜、钴、锰与丁二酮肟同样形成有色络合物，但比镍的络合物颜色浅得多，可用 EDTA 掩蔽。加入 EDTA 后，铜的色泽立即褪去，锰、钴的色泽经 5～10min 也褪至空白值。

（2）主要试剂

1）丁二酮肟混合溶液：移取 80mL 氢氧化钠溶液（10%），与 25mL 酒石酸钾钠溶液（20%）混合，加入 0.5g 丁二酮肟，溶解后用水稀释至 100mL。此溶液可保存一个月。

2）过硫酸铵溶液（5%）：宜当天配制。

（3）分析步骤　称取 0.1000g 试样，置于 100mL 两用瓶中，加 10mL 氢氧化钠溶液（10%），待作用完毕后加 20mL 硝酸（1+1）酸化，加热驱除氧化氮，用水稀释至刻度。

移取 10mL 试液两份，分别置于 50mL 容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加 10mL 过硫酸铵溶液（5%）、10m 丁二酮肟混合溶液，放置 5min 后

加入 5mL EDTA 溶液（5%），用水稀释至刻度。

参比溶液：按顺序加入 10mL 过硫酸铵溶液（5%）、5mL EDTA 溶液（5%）、10mL 丁二酮肟混合溶液，用水稀释至刻度。

用 1～5cm 比色皿，在波长 470nm 处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　在 6 只 50mL 容量瓶中，依次加入镍标准溶液（0.05mg/mL）0mL、0.2mL、0.5mL、0.75mL、1mL、3mL、5mL，按分析步骤操作，以不加镍标准溶液的试液为参比溶液，测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）本方法适用于铝合金中镍含量的测定，测定范围为 0.1%～2.5%（质量分数）。如果试样中镍的质量分数超过 2.5%，可改为移取 5mL 试液，按同样方法操作。

2）镍的质量分数小于 0.5% 的试样，用 5cm 比色皿；镍的质量分数为 0.5%～2.5% 的试样，用 1cm 比色皿。

3）在参比溶液操作中，先加 EDTA 溶液，将铜、镍离子都络合，加入丁二酮肟溶液后使镍不显色。但丁二酮肟与镍的络合物较为稳定，如果放置时间超过 10min，镍的丁二酮肟络合物仍将缓慢地形成而使空白的色泽渐渐加深。因此，试样显色完全后应立即测定吸光度。

七、钛的测定

1. 变色酸光度法

（1）方法提要　试样用氢氧化钠溶液溶解，用硫硝混合酸酸化，用抗坏血酸还原铁（Ⅲ），在 pH＝3 左右，变色酸（1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸二钠盐）与钛（Ⅳ）形成橙红色络合物，以此进行光度法测定钛。

（2）主要试剂

1）变色酸溶液（3%）：称取 3g 变色酸，加少量水调成糊状，加 1g 亚硫酸钠，以水稀释至 100mL，过滤，储存于棕色瓶中。

2）硫硝混合酸：在 600mL 水中，缓慢加入 300mL 硫酸、250mL 硝酸，用水稀释至 1500mL。

（3）分析步骤　称取 0.2500g 试样，置于 150mL 锥形瓶中，加 10mL 氢氧化钠溶液（20%），待作用完毕后加入 15mL 硫硝混合酸酸化，加热使盐类溶解完全并驱尽黄烟，移入 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。另按同样步骤配制试剂空白一份。

移取 5mL 试液及试剂空白液，分别置于 50mL 容量瓶中，加 20mL 水、5mL 抗坏血酸溶液（1%）、1 滴溴酚蓝指示剂（0.1%），用氨水（1＋4）调节至溶液恰呈蓝色，随即用盐酸（1＋1）调节至溶液恰呈黄色并过量 1 滴，加 3mL 冰乙酸（此时溶液 pH 值约为 3），准确加入 2mL 变色酸溶液（3%），以水稀释至刻度。

用 3cm 比色皿，在波长 500nm 处，以试剂空白液为参比溶液，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　在 6 只 50mL 容量瓶中，依次加入钛标准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL，按分析步骤显色、测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）本方法适用于测定铝合金中的钛含量，测定范围为0.02%～0.2%（质量分数）。钛的质量分数大于0.2%时，可称取0.1000g试样，按分析步骤操作。

2）用氨水（1+4）调节酸度时，调至恰呈蓝色为好。如果氨水加得太多，会使钛（Ⅳ）与抗坏血酸形成络合物，加盐酸调节也难以完全破坏和溶解，会导致测定结果偏低。

3）在显色过程中，自调节酸度开始至加入变色酸溶液为止，中间不宜停顿，因钛在低酸度条件下极易水解而导致测定结果偏低。

2. 二安替比林甲烷光度法

（1）方法提要　试样用氢氧化钠溶解，用硝酸酸化，在c(HCl)=2mol/L的盐酸介质中，加入二安替比林甲烷与钛（Ⅳ）形成稳定的黄色络合物，以此进行光度法测定钛。

本方法主要干扰元素为铁（Ⅲ），可加入抗坏血酸，将铁（Ⅲ）还原至二价，即可消除干扰。分析硅的质量分数大于5%的铝合金时，由于有大量硅酸盐存在，能使二安替比林甲烷析出，使溶液出现浑浊，可加入适量乙醇以避免此现象出现。

（2）主要试剂

1）二安替比林甲烷溶液（简称DAM溶液）（5%）：称取5g二安替比林甲烷，溶于95mL盐酸（1+11）中。

2）抗坏血酸溶液（10%）：当日配制。

（3）分析步骤　称取0.4000g试样，置于400mL聚四氟乙烯烧杯中，加4g氢氧化钠、5mL水，待剧烈反应停止后，滴加过氧化氢（30%）数次并加热蒸发至近似浆状，稍冷，用水冲洗杯盖及烧杯内壁，加35mL硝酸（1+1），加热使盐类溶解［若有二氧化锰沉淀析出，滴加亚硝酸钠溶液（0.5%）数滴使其溶解］，加入脲少许，冷却，移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度。另按同样步骤配制试剂空白一份。

1）钛的质量分数为0.01%～2%试样的分析步骤：移取5～25mL试液及试剂空白液，分别置于50mL容量瓶中，加入6～8mL盐酸、3mL抗坏血酸溶液（10%），放置1～2min后加入5mL乙醇、10mL DAM溶液（5%），用水稀释至刻度，待10～20min后，用1～3cm比色皿，在波长420nm处，以试剂空白为参比，测量吸光度。

2）钛的质量分数大于2%试样的分析步骤：移取2～5mL试液，置于100mL容量瓶中，加16mL盐酸、3mL抗坏血酸溶液（10%），放置1～2min后，加20mL DAM溶液（5%），用水稀释至刻度，待10～20min后，用1cm比色皿，在波长420nm处，以试剂空白为参比，测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制

1）钛含量为5～50μg试样的校准曲线的绘制：移取钛标准溶液（5μg/mL）0mL、2mL、4mL、6mL、8mL、10mL，分别置于50mL容量瓶中，各加8mL盐酸、3mL抗坏血酸溶液（10%）、5mL乙醇、10mL DAM溶液（5%），用水稀释至刻度，待10～20min后，用3cm比色皿，在波长420nm处，以试剂空白为参比，测量吸光度。

2）钛含量为 20～200μg 试样的校准曲线的绘制：移取钛标准溶液（40μg/mL）0mL、0.5mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL、3.0mL、4.0mL、5.0mL，分别置于 50mL 容量瓶中，按上述方法显色并测量吸光度（钛含量为 10～100μg 时用 2cm 比色皿，钛含量为 20～200μg 时用 1cm 比色皿）。

3）钛含量为 40～400μg/mL 试样的校准曲线的绘制：移取钛标准溶液（40μg/mL）0mL、2mL、4mL、6mL、8mL、10mL，分别置于 100mL 容量瓶中，各加 16mL 盐酸、3mL 抗坏血酸溶液（10%）、20mL DAM 溶液（5%），用水稀释至刻度，待 10～20min 后，用 1cm 比色皿，在波长 420nm 处，以试剂空白为参比，测量吸光度。

（5）附注

1）如果试样中因其他共存离子较多而使底液有明显的吸收时，应另做底液空白，即取同样量的试液加入除 DAM 溶液外的各种试剂后稀释至规定体积，以水作参比测量吸光度，并将此读数从试样的吸光度中减去。

2）显色的适宜酸度范围较宽，在 $c(H^+)=0.5\sim4mol/L$ 的盐酸或盐酸、硫酸混合酸介质中均可得到一致的测量结果。但太高的酸度会给操作带来不便，而太低的酸度又容易引起钛的水解。硝酸根的存在对钛显色不干扰。

3）室温在 15～20℃时，需 10min 才能显色完全；室温大于 30℃时，只需 2min 即可。有的方法中介绍，在沸水浴中加热 2min 来加速显色反应，但测定结果的重复性不如室温显色时好。

4）DAM 试剂在显色溶液体积的浓度大于 $2\times10^{-4}mol/L$ 时，才能保证钛（Ⅳ）显色完全。因此，本方法中当显色溶液的体积为 50mL 时，应加 10mL DAM 溶液（5%）。

5）磷酸的存在使钛（Ⅳ）的显色速度大大降低，需约 45min 才能显色完全。氟离子也因能与钛（Ⅳ）络合而抑制其显色。

6）钛的质量分数小于 0.01% 时，操作方法为：称取 0.5000g 试样，置于 400mL 聚四氟乙烯烧杯中，加 6mL 氢氧化钠溶液（20%），温热溶解完全，稍冷，加 25mL 盐酸（1+1），加热使盐类溶解完全，滴加数滴硝酸，煮沸并将溶液蒸缩至 25mL 左右，移入 50mL 容量瓶中，加 5mL 抗坏血酸溶液（10%），放置 1～2min 后，加 5mL 乙醇、10mL DAM 溶液（5%），用水稀释至刻度，用 3cm 比色皿，在波长 420nm 处，以试剂空白作参比，测量吸光度。

八、锌的测定

在此介绍萃取分离-EDTA 滴定法。

（1）方法提要　试样用盐酸-过氧化氢溶解，在 $c(HCl)=0.1\sim0.8mol/L$ 的盐酸介质中，锌以硫氰酸盐络离子状态被甲基异丁基酮（MIBK）定量萃取，使锌与大量铝、锰、镍、铜、铁等元素分离（加入硫脲，可掩蔽铜、银，用氟化物掩蔽铁），用 pH=5.5 的六次甲基四胺缓冲溶液返萃取，只使锌进入水相，即可进行锌的络合滴定。

（2）主要试剂

1）缓冲溶液（pH=5.5）：称取 100g 六次甲基四胺，溶于水中，加 20mL 盐酸，用水稀释至 500mL。

2）EDTA 标准溶液（0.01000mol/L）：用基准试剂配制。

3）洗涤液：移取 10mL 硫氰酸铵溶液（50%），加 2mL 盐酸，加水至 100mL。

（3）分析步骤　称取 0.5000g 试样，置于 100mL 两用瓶中，加入 20mL 盐酸（1+1），待剧烈反应停止后滴加过氧化氢（3%），使铜元素溶解，（硅含量高的试样还需滴加氢氟酸助溶），溶解完毕后煮沸 1min 左右，以分解多余的过氧化氢，冷却，用水稀释至刻度。

移取 20mL 试液，置于 125mL 具有刻度的分液漏斗中，加入过量的硫脲溶液（5%），使铜（Ⅱ）完全掩蔽，加水约 70mL，加 10mL 硫氰酸铵溶液（50%），摇匀，加 20mL MIBK 溶液，振荡萃取 1～2min，静置分层后，弃去水相，于有机相中加入 15mL 洗涤液及 5mL 氟化铵溶液（20%），振摇 1min，分层后弃去水相，再重复 1 次或 2 次，将有机相放入 250mL 烧杯中，用 20mL pH=5.5 的缓冲溶液及 50mL 水洗涤分液漏斗，将洗液并入烧杯中，加 5mL 硫脲溶液（5%）、5mL 氟化铵溶液（20%），摇匀，加数滴二甲酚橙指示剂（0.2%），用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色转变为纯黄色为终点。

（4）结果计算　锌的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Zn})=\frac{cV\times\frac{65.39}{1000}}{m}\times 100\%$$

式中　c——EDTA 标准溶液的浓度（mol/L）；

V——测定时所消耗的 EDTA 标准溶液的体积（mL）；

m——试样的质量（g）；

65.39——锌的摩尔质量（g/mol）。

（5）附注

1）溶解试样时，如果作用十分剧烈，应立即置于冷水中冷却，以免溶液冲溅。

2）第一次萃取时只加硫脲掩蔽铜，而不加氟化物掩蔽铁，以免产生大量的氟化铝沉淀而使萃取失败。这时铁（Ⅲ）与锌（Ⅱ）一起进入有机相，然后用氟化物的洗液洗涤有机相，除去铁（Ⅲ）。

3）MIBK 萃取时，少量镉（Ⅱ）也能被萃取，但用 pH=5.5 的缓冲溶液返萃取时，锌立即返回水相，而镉仍留在有机相中。

九、火焰原子吸收光谱法测定铝及铝合金中铜、铁、镉、铅、锰、锌、镍、镁的含量

1. 方法提要

试样用盐酸、过氧化氢溶解，于稀盐酸介质中分别在原子吸收光谱仪相应波长处，在空气-乙炔火焰中测量铜、铁、镉、铅、锰、锌、镍、镁的吸光度，计算其质量分数。

本方法适用于铝及铝合金中铜、铁、镉、铅、锰、锌、镍、镁含量的测定。各元素测定范围见表 3-16。

表 3-16 各元素测定范围

元素	测量范围（质量分数,%）	元素	测量范围（质量分数,%）
铜	0.005 ~ 6.0	锌	0.002 ~ 0.50
铁	0.005 ~ 0.30	铅	0.01 ~ 2.00
镉	0.002 ~ 0.50	镍	0.005 ~ 1.50
锰	0.005 ~ 0.30	镁	0.002 ~ 0.20

2. 试剂

1）盐酸（1.19g/mL）：优级纯。

2）盐酸（1+1）。

3）过氧化氢（1.10g/mL）。

4）氯化锶溶液（100g/L）。

5）铝溶液（100mg/mL）：称取 20.0g 纯铝（质量分数大于或等于 99.99%）置于 400mL 烧杯中，加入约 80mL 盐酸（1.19g/mL），加热溶解，冷却，转移至 200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

6）铜、铁、镉、铅、锰、锌、镍、镁标准溶液（1000μg/mL、200μg/mL、100μg/mL、20.0μg/mL）。

3. 仪器

原子吸收光谱仪，附各被测元素空心阴极灯。

（1）灵敏度　原子吸收中用特征浓度表示其灵敏度，特征浓度越小，其灵敏度越高。在绘制的校准曲线上，在吸光度 0.1 附近查得相当于吸光度改变量 $\Delta A=0.10$ 的质量浓度改变量 Δc(μg/mL)，然后计算特征浓度，公式为

$$c_k=\frac{\Delta c\times 0.0044}{\Delta A}$$

特征浓度 c_k 表示产生 1% 的吸收（0.0044 吸光度值）时待测元素溶液的质量浓度，单位为 μg/mL。

（2）检出限　用吸光度为 0.01 左右的已知浓度溶液喷雾，选择适当的标尺放大倍率，使信号的波动清晰可读。在 1min 时间内记录 10 次吸光度（每次用相应的“零”校准溶液调零），计算检出限 D_L，公式为

$$D_L=\frac{csk}{A}$$

式中　D_L——检出限；

c——已知浓度；

s——吸光度标准偏差；

A——求得的吸光度平均值；

k——k 值，取 2。

求得的检出限一般不超过各分析方法标准中所规定的具体数值，也不超过仪器说

明书标称值的 2 倍。

火焰原子吸收光谱特征浓度及检出限参数见表 3-17。

表 3-17　火焰原子吸收光谱特征浓度及检出限参数

元素	特征浓度/(μg/mL)	检出限/(μg/mL)	元素	特征浓度/(μg/mL)	检出限/(μg/mL)
铜	0.03	0.001	锌	0.01	0.001
铁	0.04	0.005	铅	0.2	0.02
镉	0.02	0.001	镍	0.04	0.004
锰	0.03	0.001	镁	0.003	0.0001

（3）精密度　测量最高浓度校准溶液的吸光度 10 次，并计算其吸光度平均值和标准偏差。当其吸光度不低于 0.3 时，标准偏差一般不超过该吸光度平均值的 1.5%。测量最低浓度校准溶液（不是“零”浓度标准溶液）的吸光度 10 次，并计算其标准偏差。该标准偏差一般不应该超过最高浓度校准溶液平均吸光度的 0.5%。

4. 分析步骤

（1）试样量　当试样中铜、铁、镍、锰的质量分数小于或等于 0.20%，镉、锌的质量分数小于或等于 0.10%，铅的质量分数小于或等于 0.50%，镁的质量分数小于或等于 0.020% 时，称取 0.5000g 试样。

当试样中铜、铁、镍、锰的质量分数大于 0.20%，镉、锌的质量分数大于 0.10%，铅的质量分数大于 0.50%，镁的质量分数大于 0.020% 时，称取 0.1000g 试样。

（2）试样的分解　当称取 0.5000g 试样时，将试样置于 200mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸（1+1），滴加 1mL 过氧化氢（1.10g/mL），低温加热至试样溶解，煮沸，分解过氧化氢，冷却，转移至 100mL 容量瓶中，加入 5mL 氯化锶溶液（100g/L），用水稀释至刻度，混匀。

当称取 0.1000g 试样时，将试样置于 200mL 烧杯中，加入 10mL 盐酸（1+1），滴加 0.5mL 过氧化氢（1.10g/mL），低温加热至试样溶解，煮沸，分解过氧化氢，冷却，转移至 100mL 容量瓶中，加入 5mL 氯化锶溶液（100g/L），用水稀释至刻度，混匀。

（3）测定　在原子吸收光谱仪上，于各元素波长处，以空气-乙炔火焰，用水调零，分别测量各元素的吸光度。如果吸光度过高，则可适当将燃烧器偏转到合适位置。从校准曲线上计算试样溶液和空白试验溶液各被测元素的含量。

（4）校准曲线溶液的制备　移取铜、铁、镉、铅、锰、锌、镍、镁标准溶液置于一组 100mL 容量瓶中，将铜、铁、锰、镍的质量浓度控制在 0～10μg/mL，将锌、镉的质量浓度控制在 0～5μg/mL，将铅的质量浓度控制在 0～40μg/mL，将镁的质量浓度控制在 0～1μg/mL，确保曲线浓度范围能覆盖被测元素浓度，并加入铝溶液，使其量与测量试液中的铝量一致，按“试样的分解”处理溶液，按“测定”测量吸光度，减去零含量溶液的吸光度，以各元素的含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

5. 结果计算

被测元素的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{M})=\frac{(\rho-\rho_0)fV}{m}\times10^{-4}$$

式中 $w(\mathrm{M})$——被测元素的质量分数；

ρ，ρ_0——从校准曲线上计算得到的试样溶液和空白试验溶液中被测元素的质量浓度（μg/mL）；

V——测量试样溶液的体积（mL）；

f——试样溶液的稀释倍数；

m——试样量（g）。

十、ICP-AES 法测定铝及铝合金中铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒等元素的含量

1. 方法提要

根据铝及铝合金的类型和元素的含量，采用以下两种方法分解试样：盐酸和过氧化氢分解试样；氢氧化钠分解试样。使用 ICP 电感耦合等离子发射光谱仪，于各元素对应的波长处测量其质量浓度。

本方法适用于铝及铝合金中铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒、铟、锡、铋、铬、锌、镍、镉、锆、铍、铅、硼、硅、锶含量的测定，测量范围见表 3-18。

表 3-18　各元素测量范围

元　　素	质量分数（%）	元　　素	质量分数（%）
铁	0.002 ~ 2.0	锌	0.001 ~ 5.0
铜	0.0005 ~ 5.0	镍	0.002 ~ 1.0
镁	0.001 ~ 10.0	镉	0.002 ~ 0.25
锰	0.001 ~ 3.0	锆	0.002 ~ 1.0
镓	0.005 ~ 0.050	铍	0.0005 ~ 0.40
钛	0.001 ~ 5.0	铅	0.10 ~ 1.0
钒	0.001 ~ 0.30	硼	0.005 ~ 5.0
铟	0.010 ~ 0.10	硅	0.50 ~ 10.0
锡	0.020 ~ 0.50	锶	0.0005 ~ 0.10
铋	0.010 ~ 0.50	铬	0.002 ~ 0.50

2. 试剂

1）过氧化氢（1.10g/mL）。

2）盐酸（1.19g/mL）：优级纯。

3）硝酸（1.42g/mL）：优级纯。

4）氢氟酸（1.14g/mL）：优级纯。

5）盐酸（1+1）。

6）硝酸（1+1）。

7）硫酸（1+4）。

8）混合酸：3 份盐酸（1+1）和 1 份硝酸（1+1）混合。

9）氢氧化钠溶液（400g/L）。

10）铝基体溶液（20mg/mL）：称取 20.00g 经过酸洗的高纯铝［w(Al)≥99.999%］置于1000mL烧杯中，盖上表面皿，分数次加入300mL盐酸（1.19g/mL），待剧烈反应停止后，缓慢加热至完全溶解，滴加数滴过氧化氢（1.10g/mL），煮沸几分钟以分解过量过氧化氢，冷却，将溶液移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

11）铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒、铟、锡、铋、铬、锌、镍、镉、锆、铍、铅、硼、硅、锶元素标准溶液（1000μg/mL、500μg/mL、100μg/mL、50.0μg/mL、10.0μg/mL）。

3. 仪器

（1）电感耦合等离子体发射光谱仪测定条件　参见表3-11。

（2）元素分析线选择（推荐）　各元素分析线见表3-19。

表3-19　各元素分析线

元　素	铁	铜	镁	锰	镓	钛	钒
波长/nm	259.94	324.75	285.21	257.61	294.36	334.94	292.40
元　素	铟	锡	铋	铬	锌	镍	镉
波长/nm	325.60	189.98	223.06	267.71	206.20	231.60	228.80
元　素	锆	铍	铅	硼	硅	锶	锑
波长/nm	339.20	313.04	220.35	249.68	288.16	407.77	217.58

（3）精密度要求

1）短期精密度要求：连续测量待测元素标准溶液的绝对强度或相对强度10次，计算测量的相对标准偏差（RSD）。通常对质量浓度为5～10μg/mL的溶液，要求其相对标准偏差一般不超过1.0%。

2）长期精密度要求：每隔20min测量待测元素标准溶液的绝对强度或相对强度10次，计算测量的相对标准偏差（RSD）。通常对质量浓度为5～10μg/mL的溶液，要求其相对标准偏差一般不超过2.0%。

（4）分辨率要求　仪器在200nm处光谱分辨率应小于0.01nm。

4. 分析步骤

（1）试样量　根据待测元素含量按表3-20或表3-21称取试样（精确至0.0001g）。

表3-20　试样量以及稀释体积（一）

质量分数（%）	试样量/g	稀释体积/mL
0.0005～0.050	0.50	100
>0.050～1.0	0.25	250
>1.0～10.0	0.25	500

表3-21　试样量以及稀释体积（二）

质量分数（%）	试样量/g	稀释体积/mL
0.5～10.00	0.50	500

（2）试样的处理

1）溶样方法Ⅰ（盐酸和过氧化氢分解试样）：本方法适用于硅的质量分数小于0.50%的铝及铝合金中铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒、铟、锡、铋、铬、锌、镍、镉、锆、铍、铅、硼、锶的测定。

按表3-20称取试样置于250mL烧杯中，盖上表面皿，加入25mL混合酸，待剧烈反应停止后，低温加热分解，加入1mL过氧化氢（1.10g/mL）至试样完全溶解，煮沸分解过量过氧化氢，冷却至室温。当硅的质量分数大于0.50%时，若出现不溶残渣，则将该试液过滤于相应体积的容量瓶中，洗涤残渣。将残渣和滤纸置于铂坩埚中灰化（勿让滤纸燃烧），然后在800℃灼烧5min，冷却，加入5mL氢氟酸（1.14g/mL），并逐滴加入硝酸（1+1）至溶液清亮，加热蒸发至干，冷却，用5mL盐酸（1+1）溶解残渣，将该试液合并于原滤液中，稀释至刻度，混匀。

2）溶样方法Ⅱ（氢氧化钠分解试样）：本方法适用于铝及铝合金中硅的测定。

按表3-21称取试样置于100mL烧杯中，加入25mL混合酸，待剧烈反应停止后，低温加热溶解完全，冷却至室温后，移入相应体积的容量瓶中，用水稀释到刻度，混匀。

（3）校准曲线的绘制

1）以标准溶液绘制校准曲线：根据试液中铝的含量，移取适量的铝基体溶液置于相应容量瓶中，加入适量的待测元素标准溶液，稀释至刻度，混匀。

注意：标准曲线溶液酸度与试液酸度要基本一致，以不加标准溶液的试液作为空白溶液，待测元素含量在所作标准曲线范围内，系列标准溶液的数量一般取3~5个。

2）以标准物质绘制校准曲线：称取数个与被测试样相同量的同类标准物质，一般取4个以上测量点，其含量尽可能呈梯度分布，并覆盖被测元素的含量，然后按“试样的处理”进行操作。

（4）测量

1）仪器的准备：开启ICP光谱仪，预热1h以上，按操作说明对仪器工作条件进行优化，选择合适的分析条件。按下点火键，点火后确认仪器运行参数在确认范围内，雾化系统及等离子火焰工作正常，稳定30min。

2）校准曲线的绘制及试样的测定：在ICP光谱仪上，于各元素选定的波长处，测量校准曲线各校准溶液的光谱强度，在每次吸入不同的校准溶液之间吸入去离子水。当校准曲线线性$r \geqslant 0.999$时，进行试样的测定（重复2次或3次），在试样测定的间隙也要吸入去离子水，检查各测定元素谱线的背景并在适当的位置进行背景校正，由计算机自动给出各测定元素的质量浓度。

5. 结果计算

使用ICP发射光谱仪，绘制标样溶液曲线，当校准曲线线性$r \geqslant 0.999$时，进行试样测定，根据光强度和浓度的关系计算机自动给出样品中各元素的质量浓度。

各待测元素的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{M}) = \frac{(\rho - \rho_0)Vf}{m} \times 10^{-4}$$

式中　ρ——自校准曲线上查得被测元素的质量浓度（μg/mL）；

ρ_0——自校准曲线上查得空白试验溶液中被测元素的质量浓度（μg/mL）；

V——测定试液的体积（mL）；

f——稀释系数；

m——试样的质量（g）。

十一、铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法

1. *方法提要*

将加工好的试样用激发系统激发发光，经分光系统色散成光谱，对选用的内标线和分析线由光电转换系统及测量系统进行光电转换并测量，根据相应的标准样品制作的分析曲线计算出分析试样中各元素的含量。

本方法使用光电直读发射光谱仪测定铝及铝合金中硅、铁、铜、锰、镁、铬、镍、锌、钛、钒、锆、铍、铅、锡、锑、铋、锶、铈、磷、镉、砷、镓、钙、钠 24 种元素的含量。各元素测量范围见表 3-22。

表 3-22　各元素测量范围

元　　素	测量范围（质量分数,%）
硅	0. 00010 ~ 15. 00
铁	0. 00010 ~ 5. 00
铜	0. 00010 ~ 11. 00
锰	0. 00010 ~ 2. 00
镁	0. 00010 ~ 11. 00
铬	0. 0010 ~ 0. 50
镍	0. 0010 ~ 3. 00
锌	0. 00050 ~ 13. 00
钛	0. 00010 ~ 0. 50
钒	0. 0010 ~ 0. 20
锆	0. 0010 ~ 0. 50
铍	0. 00010 ~ 0. 20
铅	0. 0010 ~ 0. 80
锡	0. 0010 ~ 0. 50
锑	0. 0040 ~ 0. 50
镓	0. 0010 ~ 0. 050
钙	0. 00050 ~ 0. 0050
铋	0. 0050 ~ 0. 80
锶	0. 0010 ~ 0. 50
铈	0. 050 ~ 0. 60
磷	0. 00050 ~ 0. 0050
镉	0. 0020 ~ 0. 030
砷	0. 0060 ~ 0. 050
钠	0. 00020 ~ 0. 0050

2. 试样

（1）试样尺寸　原则上，使用光电直读光谱仪分析试样时，必须保证试样能将激发台的激发孔径完全覆盖，以保证激发室不漏气，试样厚度应保证激发后试样不能被击穿。

（2）取样　从熔融状态取样时，用预热过的铸铁模或钢模浇注成型。铸型自选，但应保证试样均匀、无气孔、无夹渣和裂纹。从铸锭、铸件、加工产品上取样时，应从具有代表性的部位取样；若有偏析现象，则可将试样重新熔融浇注，但必须合理设计熔铸参数和条件，避免熔融损失和污染。

（3）试样的加工　试样分析面用车床或者铣床加工成表面光洁的平面。棒状试样端头应切去5~20mm。车削试样时可用无水乙醇冷却、润滑，不允许用其他润滑剂。

3. 仪器和辅助设备、环境

（1）仪器　光电直读发射光谱仪：应为满足分析任务所要求的高精度仪器。重复性：在重复性条件下获得的11次独立测试结果的测定值，在给出的测定范围内，这11个测定结果的相对标准偏差不超过表3-23的规定。

表3-23　各不同元素含量对应相对标准偏差上限

元素含量（质量分数,%）	相对标准偏差上限（%）
>0.001~0.01	9
>0.01~0.10	6
>0.10~0.50	5
>0.50~1.0	2.5
>1.0~8.0	2
>8.0	1.5

（2）辅助设备　车床、铣床、标准样品（国家级标准样品或者公认的权威标准样品）、高纯氩（激发间隙保护气体）。

（3）环境　光电直读发射光谱仪环境：防电磁干扰，防震及气体腐蚀，温度和湿度按照仪器要求控制。

4. 分析步骤

（1）光电直读发射光谱仪工作状态控制及校准

1）充分运用仪器的状态诊断功能，定时进行状态诊断，若有异常，应及时予以处理。

2）定期进行噪声、暗电流、灯强度试验，并与原始及积累的数据进行比较，从而确认相关系统是否正常。

3）定期用一个或多个化学成分均匀的铝合金试样进行强度测定（10次以上），且做数理统计处理，与原始积累的数据进行比较，若有异常，则按说明书对相关部件（如入射狭缝定位、透镜清理等）进行处理。

（2）标准样品　根据试样的种类及化学成分选择相应的标准样品。

（3）分析参数　根据试样的种类和化学成分，依据试验或说明书的推荐选择合适的激发条件和分析线对，典型的分析线见表3-24。

表 3-24　典型的分析线

元　　素	波长/nm	测定范围（质量分数,%）
硅	288. 15	0. 00010 ~ 1. 00
	251. 61	0. 00050 ~ 5. 00
	390. 55	0. 020 ~ 15. 00
铁	239. 56	0. 040 ~ 1. 20
	371. 99	0. 00010 ~ 1. 00
	273. 07	0. 10 ~ 3. 00
	271. 44	0. 10 ~ 5. 00
	259. 93	0. 0010 ~ 3. 00
铜	324. 75	0. 00010 ~ 0. 50
	510. 55	0. 020 ~ 11. 00
锰	403. 45	0. 00030 ~ 3. 00
	293. 30	0. 0020 ~ 2. 00
	259. 37	0. 00010 ~ 2. 00
镁	279. 55	0. 00010 ~ 3. 00
	285. 21	0. 0040 ~ 1. 00
	382. 93	0. 0030 ~ 11. 00
铬	425. 43	0. 0010 ~ 0. 30
	267. 71	0. 00030 ~ 3. 00
镍	231. 60	0. 0010 ~ 5. 00
	341. 47	0. 00020 ~ 3. 00
锌	213. 85	0. 0020 ~ 7. 00
	334. 50	0. 00050 ~ 0. 50
	330. 26	0. 00080 ~ 13. 00
钛	337. 28	0. 00010 ~ 1. 00
	374. 16	0. 10 ~ 10. 00
钒	311. 07	0. 00050 ~ 0. 50
	310. 23	0. 00050 ~ 1. 00
锆	339. 19	0. 00050 ~ 0. 50
	343. 82	0. 0050 ~ 0. 50
铍	313. 04	0. 00002 ~ 0. 50
铅	405. 78	0. 00050 ~ 0. 10
	283. 30	0. 0050 ~ 1. 00
锡	317. 50	0. 00050 ~ 20. 00
锑	259. 80	0. 00080 ~ 0. 50
	231. 14	0. 0010 ~ 1. 00
铋	306. 77	0. 0010 ~ 1. 00
锶	460. 73	0. 00010 ~ 0. 50
铈	399. 92	0. 0010 ~ 0. 60
	357. 75	0. 0010 ~ 0. 50
磷	178. 28	0. 00010 ~ 0. 10
镉	228. 80	0. 0010 ~ 0. 20
砷	234. 98	0. 0020 ~ 0. 050
	193. 75	0. 0020 ~ 0. 050

（4）分析曲线的漂移校正　每次在对分析试样进行测量前，都要用一个或多个控制试样进行分析，确认所使用的分析曲线是否漂移，若曲线已漂移，则用校正试样进行曲线漂移校正，然后再用控制试样予以确认。

注意：控制试样可以在建立分析曲线的标准样品中选，也可另选，但是必须保证样品均匀且定值准确，控制试样与分析试样的化学组成及冶金过程应保持一致，必要时可采用化学分析方法做对比试验。

（5）试样分析　分析试样时，至少对试样激发测定两次，取其平均值作为分析结果，分析结果用质量分数表示。

5. 质量保证和控制

应用国家级标准样品或者行业级标准样品（当前两者都没有时，也可以用控制标样替代），每周或者每两周校核一次本分析方法标准的有效性，当过程失控时，应找出原因，纠正错误后，重新校核。

第三节　锌及锌合金的分析方法

锌及锌合金在工业上应用很广，主要用于钢铁制品的防锈镀层、电池极板、印刷用锌板、某些机械零件，以及用作冶炼各种合金的原材料。

一般纯锌的纯度在99.0%～99.90%（质量分数），工业用纯锌的纯度最高可达99.99%（质量分数）。纯锌中的主要杂质有铅、铁、镉、铜等。锌合金按其用途，可分为压铸用锌合金、锌基耐磨合金和压力加工用锌合金；按其合金体系，可分为锌铝合金、锌铜合金和锌铝铜合金三类。

本节主要介绍锌及锌合金中合金元素及部分杂质元素的分析方法。

一、铝的测定

1. EDTA滴定法

（1）方法提要　试样用盐酸分解，在乙酸存在的情况下，加入过量的EDTA溶液，以络合锌、铝、铁、铜等元素。在pH=5.5～6.0时，以二甲酚橙为指示剂，用锌标准溶液回滴过量的EDTA，然后加入氟化钠与铝络合，释放出与铝等物质的量的EDTA，再以锌标准溶液滴定释放出的EDTA，间接测得含铝量的质量分数。

（2）主要试剂

1）EDTA溶液［c(EDTA)=0.05mol/L］：称取18.6g EDTA溶于热水中，冷却，稀释至1000mL。

2）锌标准溶液［c(Zn)=0.02000mol/L］：称取1.3076g纯锌，置于400mL烧杯中，加25mL盐酸（1+1），加热溶解，加约200mL水，用氨水（1+1）及盐酸（1+1）调节酸度至刚果红试纸由蓝色变为紫红色（pH=4左右），冷却，于容量瓶中稀释至1000mL。

（3）分析步骤　称取0.1000g试样，置于400mL烧杯中，加3mL盐酸（1+1），待反应缓慢时加入1mL过氧化氢（30%），煮沸1～2min，使多余的过氧化氢分解，加

6mL 乙酸（1+1）、50mL 水、45～50mL EDTA 溶液（0.05mol/L），加热煮沸，加数滴对硝基酚指示剂（0.2%），滴加氨水（1+1）至溶液呈黄色，再滴加盐酸（1+1）至黄色褪去，加 10mL 六次甲基四胺溶液（30%），煮沸 1～2min，冷却，加数滴二甲酚橙指示剂（0.2%），此时溶液应呈橙黄色，pH 在 5.5 左右，用锌标准溶液滴定至溶液恰呈红色（不计量），加入 2g 氟化钠，煮沸 1min，冷却，此时如果溶液呈红色，需滴加盐酸（1+1）至橙黄色，再用锌标准溶液滴定至溶液呈紫红色为终点。

（4）结果计算　铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{cV\times\frac{26.98}{1000}}{m}\times100\%$$

式中　c——锌标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗的锌标准溶液的体积（mL）；

26.98——铝的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）本方法适用于锌合金中铝含量的测定，测定范围大于 0.5%（质量分数）。

2）EDTA 溶液的加入量必须足够使溶液中的锌、铝、铜、铁等元素完全络合，并适当过量。每 10mg 锌需加 3mL EDTA 溶液（0.05mol/L）；每 10mg 铝需加 7.5mL EDTA 溶液（0.05mol/L）。

3）在乙酸存在的情况下，当 pH 值较低时，加入 EDTA，而后调至 pH=5.5，煮沸，不会引起铝的水解。所以，加入 EDTA 后可以直接调至 pH=5.5，加热煮沸使之完全络合，不必分步调节 pH 值。

4）加入二甲酚橙指示剂后，如果溶液即呈红色，其原因有二：一是可能 EDTA 加入量不足；二是溶液 pH 值大于 6.1。如果 pH 值大于 6.1 时，可适当减少六次甲基四胺的加入量。

2. 铬天青 S 光度法

（1）方法提要　试样用盐酸、过氧化氢溶解。在 pH=5.7 的介质中，铬天青 S 与铝（Ⅲ）形成橙红色络合物，以此进行光度测定。

就锌及锌合金而言，影响铝测定的元素是铜和铁，其他元素无干扰。采用硫脲及抗坏血酸作掩蔽剂，可清除铜和铁的影响。

（2）主要试剂

1）硫脲-抗坏血酸混合液：移取 40mL 硫脲溶液（5%），加 0.1g 抗坏血酸，溶解后加水至 100mL。此溶液宜当日配制。

2）铬天青 S（CAS）溶液（0.05%）：称取 0.1g 铬天青 S，加 20mL 水、20mL 乙醇，在热水中加热使其溶解后加乙醇至 200mL。

（3）分析步骤　称取 0.1000g 试样，置于 100mL 锥形瓶中，加 1mL 盐酸、1mL 过氧化氢（30%），温热使试样溶解后再煮沸至无小气泡发生，冷却，移入 100mL 容量

瓶中，用水稀释至刻度。

移取5mL试液两份，分别置于100mL容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加1滴甲基橙指示剂（0.1%），滴加氨水（1+4）至溶液恰呈黄色，立即滴加盐酸（1+11）至复呈红色，并过量4mL，加10mL硫脲-抗坏血酸混合溶液，加约70mL水，摇匀，准确加5mL CAS溶液（0.05%）、10mL六次甲基四胺溶液（30%），用水稀释至刻度。

参比溶液：先滴加5滴氟化铵溶液（0.5%），其余操作同显色溶液。

用1cm比色皿，在波长550nm处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　称取0.1g不含铝的纯锌，按本方法溶解并稀释，移取5mL此溶液6份，分别置于100mL容量瓶中，依次加入铝标准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL，按显色溶液条件操作，以不加铝标准溶液的试液作参比，测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）本方法适用锌合金中铝含量的测定，测定范围为0.1%～1%（质量分数）。对于铝质量分数小于0.1%的试样，可适当增加取样量。

2）加入硫脲-抗坏血酸混合液后，不能放置5min以上，否则测定结果偏低，因抗坏血酸与铝络合而影响显色。

3）温度对Al-CAS络合物的形成速度及色泽的稳定性影响很大，所以显色后应根据室温高低，掌握测量吸光度的时间。当室温在12℃左右时，可在显色后20～120min内测量吸光度；当室温在20℃左右时，可在显色后5～60min内测量吸光度；当室温在30℃左右时，可在显色后1～40min内测量吸光度。

4）缓冲溶液的种类及加入顺序对络合物的形成及色泽的稳定性也有影响。加六次甲基四胺，效果较好，并且如果在显色时先加缓冲溶液后加CAS，则会因水解效应的影响，使形成络合物的酸度范围变窄。因此，在本方法规定先加CAS后加缓冲溶液。

5）由于在空白溶液中加入的氟化铵对比色皿的玻璃有一定的侵蚀，因此为了保护比色皿，测定完毕时应立即洗净。在比色皿使用多次后，皿壁会附着蓝色，影响吸光度的测量，可用浓硝酸洗涤将其除去。

二、铜的测定

在此介绍双环己酮草酰双腙光度法。

（1）方法提要　试样用盐酸、过氧化氢溶解，以柠檬酸铵掩蔽铝、铁等。在pH=8.5～9.3的氨性介质中，加入双环己酮草酰双腙（BCO），与铜（Ⅱ）形成蓝色络合物，以此进行铜的光度法测定。

BCO试剂的加入量一般应为铜含量的8倍以上。加入BCO试剂后，必须放置2～5min，以使反应完全。当有大量的柠檬酸盐存在时，会使显色速度减慢。

铜含量在0.2～4μg/mL时符合比尔定律。

（2）主要试剂

1）中性红指示剂：0.1%乙醇溶液。

2）双环己酮草酰双腙溶液（0.1%）：称取0.5g BCO，加少量水，用玻璃棒仔细压碎，加入50mL乙醇和400mL约60℃的水，搅拌溶解，有不溶物时可过滤，用水稀释至500mL。

（3）分析步骤　称取0.1000g试样，置于100mL两用瓶中，加2mL盐酸（1+1），温热至试样作用完毕时滴加过氧化氢（30%），煮沸至无小泡发生，冷却，用水稀释至刻度。

移取5~10mL试液两份，分别置于100mL容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加2mL柠檬酸铵溶液（50%），加约40mL水、2滴中性红指示剂，滴加氨水（1+1）至溶液由红色变黄色，再过量8~10滴，在摇动下加入20mL BCO溶液（0.1%），用水稀释至刻度。

参比溶液：同上操作但不加BCO溶液。

放置2~5min后，用1cm比色皿，在波长600nm处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　在6只100mL容量瓶中，依次加入铜标准溶液（50μg/mL）0mL、1mL、3mL、5mL、7mL、9mL，按分析步骤显色操作，以不加铜标准溶液的试液作参比，测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）本方法适用于锌合金中铜含量的测定，测定范围为0.1%~6%（质量分数）。对于铜含量低的试样，可置于50mL容量瓶中显色，试剂加入量减半。

2）显色时所用氨水应采用新开瓶的试剂配制并保持密闭，避免使浓度降低而影响pH值。

3）室温低于10℃时，显色后应放置10min，再进行测量；室温高于20℃时，则3min后显色即已完成；室温较高时（如大于30℃），则应立即测量吸光度。

三、镁的测定

1. 偶氮氯膦Ⅰ光度法

（1）方法提要　称取试样，用盐酸、过氧化氢溶解，在pH=10的碱性溶液中，偶氮氯膦Ⅰ与镁（Ⅱ）形成1∶1的络合物，以此进行光度法测定。

镁含量在0.03~0.3μg/mL范围内，符合比尔定律；镁含量在0.3~0.5μg/mL范围内，校准曲线略向浓度轴弯曲。显色反应在加入显色剂后立即完成，在3h内稳定不变，3h后开始缓慢下降。铵盐的存在影响镁的显色，故不宜采用氨性缓冲溶液，本方法中采用硼砂作缓冲溶液。

严重干扰测定的元素有铝、锌、锰、镍、铬（Ⅲ）、稀土、钙及铍。柠檬酸的存在使镁不能显色。铝含量不超过3mg和铁含量为10mg左右，可用三乙醇胺掩蔽；锌、锰、镍可用1,10-二氮菲掩蔽；稀土和钙可用EGTA-Pb掩蔽；铬（Ⅲ）和铍共存量超过5μg及0.5μg时应进行分离。

（2）主要试剂

1）1,10-二氮菲溶液（5%）：称取5g 1,10-二氮菲溶于60mL乙醇中，加水稀释至

100mL。

2）EGTA-Pb 溶液：称取 1.9g 乙二醇双（2-氨基乙基）醚四乙酸（EGTA），加水约 200mL，加热，滴加氢氧化钠溶液（1%）至 EGTA 溶解完全并调至中性。另称取 1.53g 氯化铅（或 1.82g 硝酸铅）溶于水中。将两份溶液混合并稀释至 1000mL。

3）缓冲溶液（pH = 10.5）：称取 21g 硼砂（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）溶于水中，加 4g 氢氧化钠，溶解后用水稀释至 1000mL。

（3）分析步骤　称取 0.5000g 试样，置于 100mL 锥形瓶中，加 6mL 盐酸（1 + 1），微热溶解，反应缓慢时，滴加数滴过氧化氢（30%）使铜溶解，煮沸分解多余的过氧化氢，冷却，移入 200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。另取 0.5g 纯锌，按上述方法溶解并稀释至 200mL，作为试剂空白。

移取 5mL 试液及试剂空白，分别置于 50mL 容量瓶中，加 3mL 三乙醇胺（1 + 1），充分摇匀，依次加入 5mL 1,10-二氮菲溶液（5%）、5mL 四乙烯五胺（1 + 99）、2mL EGTA-Pb 溶液、5mL 缓冲溶液，摇匀，加 5mL 偶氮氯膦Ⅰ溶液（0.025%），加水至刻度。

倒出部分显色液置于 3cm 比色皿中，在剩余溶液中加 2 滴或 3 滴 EDTA 溶液（0.05mol/L），使镁络合物色泽消退，作为参比溶液，在波长 575nm 处测量吸光度。从试样的吸光度中减去试剂空白的吸光度后查校准曲线，即可求得镁含量。

（4）校准曲线的绘制　分取 5mL 试剂空白 6 份，分别置于 50mL 容量瓶中，依次加入镁标准溶液（5μg/mL）0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL，以下按分析步骤显色后，以不加镁标准溶液的试液为参比测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）本方法适用于锌合金中镁含量的测定，测定范围为 0.02% ~ 0.1%（质量分数）。

2）加入 3mL 三乙醇胺（1 + 1），可掩蔽 3mg 铝（Ⅲ）。但三乙醇胺的加入量对显色反应有影响，增加其用量会使吸光度降低，因此不能随意增加。

3）加入 5mL 四乙烯五胺（1 + 99），可掩蔽 1mg 铜（Ⅱ）。四乙烯五胺的存在，使镁络合物的吸光度稍有降低，因此在绘制校准曲线的试液中，也要加入等量的四乙烯五胺溶液。

2. 分离-EDTA 滴定法

（1）方法提要　试样用盐酸、过氧化氢溶解，以铁作载体，加入过量的氢氧化钠，使镁与大量的锌、铝分离。与镁共沉淀的铜、铁及少量锌等，则用盐酸溶解后，在 pH = 6 ~ 7 时，用 DDTC 进行分离。然后，在 pH = 10 时，以铬黑 T 为指示剂，用 EDTA 标准溶液进行滴定。

（2）主要试剂

1）铁溶液（1mg）：称取 0.5g 三氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）溶于 100mL 水中。

2）氨性缓冲溶液（pH = 10）：在每 1000mL 溶液中，含 570mL 氨水及 67g 氯化铵。

3）铬黑 T（EBT）指示剂：0.5% 的三乙醇胺溶液。

4）EDTA 标准溶液［c(EDTA)＝0.01000mol/L］：用基准试剂配制。

（3）分析步骤　称取 2.000g 试样，置于 400mL 烧杯中，加 20mL 盐酸（1＋1），微热溶解，待作用缓慢时，加入少量过氧化氢（30%），使铜溶解，煮沸 1～2min，加 3mL 铁溶液（1mg/mL），边搅拌边加入约 45mL 氢氧化钠溶液（40%），直至开始析出的氢氧化锌沉淀重新溶解，再过量 5mL。加水至约 200mL，加热至沸，稍冷，立即用快速滤纸过滤，用热氢氧化钠溶液（2%）洗涤沉淀及烧杯，弃去滤液。用热盐酸（1＋1）从漏斗上将沉淀溶解，将溶液接收于原烧杯中，最后用热水洗涤滤纸数次。加数滴甲基橙指示剂（0.1%），滴加氨水至溶液由红色恰变为黄色，加水至约 40mL，加少量纸浆，加入 20mL DDTC 溶液（5%），摇匀，用慢速滤纸过滤，用少量水洗涤烧杯及沉淀，将滤液及洗液接收于另一烧杯中，加入 2mL 三乙醇胺（1＋1）、20mL 氨性缓冲溶液、数滴 EBT 指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色转变为天蓝色为终点。

随同试样做一试剂空白。

（4）结果计算　镁的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mg})=\frac{cV\times\frac{24.30}{1000}}{m}\times100\%$$

式中　c——EDTA 标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗的 EDTA 标准溶液的体积（已减去空白值）（mL）；

24.30——镁的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（mg）。

（5）附注

1）若试样中含钙，则本方法测得结果为钙、镁合量。可将 DDTC 分离后的溶液一分为二，一份按本方法测定钙、镁合量，另一份在 pH＝12 的碱性溶液中测定钙，然后用差减法求得镁含量。

2）加入 DDTC 后，操作要紧凑，时间长了铜试剂易分解，使溶液浑浊，影响滴定终点的观察。

四、铁的测定

在此介绍 1,10-二氮菲光度法。

（1）方法提要　试样用盐酸、过氧化氢溶解，在 pH＝4.5～6.0 及加热条件下，加入 1,10-二氮菲与铁（Ⅱ）形成橙红色络合物，以此进行光度法测定。

共存的大量锌及铜、镉、镍等，可在相同酸度下，用 EDTA 掩蔽，以消除干扰。

（2）主要试剂

1）抗坏血酸溶液（0.5%）：当日配制。

2）缓冲溶液（pH＝5.7）：称取 200g 乙酸钠（$CH_3COONa\cdot3H_2O$），溶于水中，必要时过滤，准确加入 9.2mL 冰乙酸，加水至 1000mL。

（3）分析步骤　称取 0.2000g 试样，置于 50mL 两用瓶中，加 3mL 盐酸（1＋3），

待作用缓慢时加1滴或2滴过氧化氢（30%），加热煮沸使多余的过氧化氢分解，稍冷，加入1滴对硝基酚指示剂（0.1%），滴加氨水（1+3）至溶液恰呈黄色，立即滴加盐酸（1+3）至溶液无色并过量2滴，加1mL抗坏血酸溶液（0.5%）、15mL EDTA溶液（10%），加热近沸，加10mL缓冲溶液（pH=5.7）、5mL 1,10-二氮菲溶液（0.2%），冷却至室温，加水至刻度。

另称取0.2g试样，按同样方法操作，但不加1,10-二氮菲溶液，作为参比溶液。

同时按同样步骤制作试剂空白。

用5cm比色皿，在波长500nm处测量吸光度。从试样的吸光度中减去试剂空白的吸光度后，查校准曲线求得测定结果。

（4）校准曲线的绘制　称取0.2g纯锌6份，分别置于50mL两用瓶中，按上述方法溶解后，依次加入铁标准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL，以下按分析步骤显色后，以不加铁标准溶液的试液为参比，测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）当试样中铁的质量分数小于0.001%时，可增加称样量至0.5g，EDTA的加入量应增至3.5g。

2）在EDTA存在的情况下，铁（Ⅱ）与1,10-二氮菲的显色反应进行缓慢，加热可使显色反应达到正常速度。

3）EDTA的加入量应根据需要络合的金属离子的量来计算，一般以被络合离子的理论计算量的1.3倍为宜。

五、火焰原子吸收光谱法测定锌及锌合金中铅、镉、铜、铁、镍、锑、镁的含量

1. 方法提要

试样用盐酸-硝酸混合酸溶解，在盐酸-硝酸混合介质中，分别在原子吸收光谱仪相应波长处，在空气-乙炔火焰中测量铅、镉、铜、铁、镍、锑、镁的吸光度，计算其质量分数。

本方法适用于锌及锌合金中铅、镉、铜、铁、镍、锑、镁含量的测定，各元素的测定范围见表3-25。

表3-25　各元素的测定范围

元　　素	测量范围（质量分数,%）	元　　素	测量范围（质量分数,%）
铅	0.005～2.0	镉	0.002～0.50
铜	0.002～6.0	铁	0.005～0.30
镍	0.01～1.0	锑	0.005～0.10
镁	0.002～0.20		

2. 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和二级水。

1）盐酸（1.19g/mL）：优级纯。

2）硝酸（1.42g/mL）：优级纯。

3）盐酸-硝酸混合酸：将 180mL 盐酸（1.19g/mL）和 4mL 硝酸（1.42g/mL）混合。

4）镧溶液（100g/L）：称取 29.5g 氧化镧，置于 200mL 烧杯中，加入 40mL 盐酸（1.19g/mL），加热溶解完全，冷却至室温，移入 250mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

5）酒石酸溶液（400g/L）。

6）锌基体溶液（10g/L）：称取 10g 金属锌［$w(Zn)\geq99.99\%$，杂质的质量分数小于或等于 0.0002%］，置于 400mL 烧杯中，加入 100mL 水、60mL 盐酸-硝酸混合酸，加热溶解完全，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

7）铅、镉、铜、铁、镍、锑、镁标准溶液（1mg/mL、200μg/mL、20μg/mL）（锑标准溶液在酒石酸、硝酸介质中配制）。

3. 仪器

原子吸收光谱仪，附各被测元素空心阴极灯。

（1）灵敏度　原子吸收中用特征浓度表示其灵敏度，特征浓度越小，其灵敏度越高。在绘制的校准曲线上，在吸光度 0.1 附近查得相当于吸光度改变量 $\Delta A=0.10$ 的质量浓度改变量 Δc(μg/mL)，然后计算特征浓度，计算公式为

$$c_k=\frac{\Delta c\times0.0044}{\Delta A}$$

特征浓度 c_k 表示产生 1% 的吸收（0.0044 吸光度值）时待测元素溶液的质量浓度，单位为 μg/mL。

（2）检出限　用吸光度为 0.01 左右的已知含量的溶液喷雾，选择适当的标尺放大倍率，使信号的波动清晰可读，在 1min 时间内记录 10 次吸光度（每次用相应的“零”校准溶液调零），计算检出限 D_L，计算公式为

$$D_L=\frac{csk}{A}$$

式中　D_L——检出限；

c——已知浓度；

s——吸光度标准偏差；

A——求得的吸光度平均值；

k——k 值，取 2。

求得的检出限一般不超过各分析方法标准中所规定的具体数值，也不超过仪器说明书标称值的 2 倍。

原子吸收光谱特征浓度及检出限参数见表 3-26。

（3）精密度　测量最高含量校准溶液的吸光度 10 次，并计算其吸光度平均值和标准偏差。当其吸光度不低于 0.3 时，标准偏差一般不超过该吸光度平均值的 1.5%。测量最低含量校准溶液（不是“零”含量标准溶液）的吸光度 10 次，并计算其标准偏

差。该标准偏差一般不应该超过最高含量校准溶液平均吸光度的0.5%。

表3-26 原子吸收光谱特征浓度及检出限参数

元素	特征浓度/(g/mL)	检出限/(g/mL)	元素	特征浓度/(g/mL)	检出限/(g/mL)
铅	0.2	0.02	镉	0.02	0.001
铜	0.03	0.001	铁	0.04	0.005
镍	0.04	0.004	锑	0.5	0.1
镁	0.003	0.0001			

4. 分析步骤

（1）试样量　称取0.5000g或者1.0000g试样，当被测元素含量高时可以适当减少试样量，称取0.1000g或者0.2000g试样。

（2）试样的分解

1）测定铅、镉、铜、铁、镍、镁的试样

① 铅、镉、铜、铁、镍的质量分数大于或等于0.10%，镁的质量分数大于或等于0.010%时，将试样置于400mL烧杯中，加入10mL水、10mL盐酸-硝酸混合酸，低温加热至试样溶解，冷却至室温，将试液转移至100mL容量瓶中，加5mL镧溶液，以水稀释至刻度，混匀。

② 铅、镉、铜、铁、镍的质量分数为0.10%~0.50%，镁的质量分数为0.010%~0.050%时，分取20mL试液置于100mL容量瓶中，补加5mL盐酸-硝酸混合酸、5mL镧溶液，以水稀释至刻度，混匀。

③ 铅、镉、铜、铁、镍的质量分数大于0.50%，镁的质量分数大于0.050%时，分取10mL试液置于100mL容量瓶中，补加5mL盐酸-硝酸混合酸、5mL镧溶液，以水稀释至刻度，混匀。

2）测定锑的试样：将试样置于400mL烧杯中，加入2.5mL酒石酸溶液、硝酸8mL（1.42g/mL），低温加热至溶解，冷却，转移至50mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

（3）测定　使用空气-乙炔火焰，在各元素波长处（见表3-27），以水调零，用原子吸收光谱仪分别测量各元素的吸光度，从校准曲线上查出相应的元素的含量。若测量时吸光度过高，则可以适当偏转燃烧头至合适位置。

表3-27 各元素波长（推荐）

元　素	波长/nm	元　素	波长/nm
铅	283.3	镉	228.8
铜	324.7	铁	248.3
镍	232.0	锑	217.6
镁	285.2		

（4）校准曲线的绘制　根据被测元素的含量，移取 0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 铅、镉、铜、铁、镍、锑、镁标准溶液，置于 100mL 容量瓶中（测定锑元素时，置于 50mL 容量瓶中），加 10mL 水、10mL 盐酸-硝酸混合酸、5mL 镧溶液，加入锌基体溶液，使其量与测量试液中的锌量一致。使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪，在各元素波长处，以水调零，分别测量系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”含量溶液的吸光度，以各元素的含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。当试液被稀释时，加入锌溶液的量按稀释倍数相应减少。

5. 结果计算

试样中测定元素的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{M}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0)Vf}{m \times 10^6} \times 100\%$$

式中　ρ_0——空白溶液的质量浓度（μg/mL）；

ρ_1——试样溶液的质量浓度（μg/mL）；

V——测量试液的体积（mL）；

f——试样溶液的稀释倍数；

m——试样的质量（g）。

六、ICP-AES 法测定锌及锌合金中铅、镉、铁、铜、锡等元素的含量

1. 方法提要

试样以稀硝酸溶解，在稀硝酸介质中，利用电感耦合等离子体发射光谱仪，测定锌及锌合金中铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、锑、镁、镧、铈元素的含量。

本方法适用于锌及锌合金中铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、锑、镁、镧、铈元素含量的测定，测量范围见表 3-28。

表 3-28　各元素的测量范围

元素	测量范围（质量分数,%）	元素	测量范围（质量分数,%）	元素	测量范围（质量分数,%）
铅	0.0005～2.0	镉	0.0005～0.50	铁	0.0005～0.30
铜	0.0002～6.00	锡	0.0005～0.03	铝	0.0005～12.0
砷	0.001～0.02	锑	0.002～0.50	镁	0.005～0.50
镧	0.005～0.50	铈	0.005～0.50		

2. 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用分析纯的试剂和去离子水。

1）纯锌：基体锌粒，$w(\mathrm{Zn}) \geq 99.9999\%$。

2）硝酸（1+1）。

3）铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、锑、镁、镧、铈元素标准溶液（5.00mg/mL、1.00mg/mL、500μg/mL、250μg/mL、100μg/mL、10μg/mL）：根据试样中元素的含量，可选用合适含量的标准溶液。

3. 仪器

（1）电感耦合等离子体发射光谱仪测定条件（推荐） 见表3-29。

表3-29 测定条件

项 目	功率/W	辅助气流量/(L/min)	雾室压力/Psi	泵速/(r/min)	积分时间/s
测定条件	1150	0.5	25	50	5~30

注：1Psi=0.00689476MPa。

（2）元素分析线的选择（推荐） 见表3-30。

表3-30 各元素分析线

元素	铅	镉	铁	铜	锡	铝
波长/nm	220.3	228.8	238.2	324.7	189.9	394.4
元素	砷	锑	镁	镧	铈	
波长/nm	189.0	231.1	279.0	333.7	418.6	

（3）精密度要求

1）短期精密度要求：连续测量待测元素标准溶液的绝对强度或相对强度10次，计算测量的相对标准偏差（RSD）。通常对质量浓度为5~10μg/mL的溶液，要求其相对标准偏差一般不超过1.0%。

2）长期精密度要求：每隔20min测量待测元素标准溶液的绝对强度或相对强度10次，计算测量的相对标准偏差（RSD）。通常对质量浓度为5~10μg/mL的溶液，要求其相对标准偏差一般不超过2.0%。

（4）分辨率要求 仪器200nm处光谱分辨率应小于0.01nm。

4. 分析步骤

（1）试样表面处理 取出适量的样品加入硝酸（1+9），将表层洗去后，立即用流水冲洗，再用酒精洗涤，取出晾干。

（2）试样量 锌合金试样称取0.5000g，纯锌试样称取1.0000g。

（3）试样的分解 将试样置于400mL烧杯中，加入12~16mL硝酸（1.42g/mL），低温加热溶解，微沸后冷却，将试液转移至100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（4）校准曲线的绘制

1）采用基体匹配法配制校准曲线的校准溶液：称取与试样量相同的基体锌粒数份，置于400mL烧杯中，按“试样的分解”操作，转移至100mL容量瓶中，加入待测元素标准溶液，用水稀释至刻度，混匀。锌合金中合金元素含量普遍较高，纯锌中杂质含量普遍较低，建议分析锌合金和纯锌时应分别绘制校准曲线。

2）采用同类标准物质溶液绘制校准曲线：称取数个与试样量相同的同类锌或锌合金标准物质，各元素有4个以上的测量点，其含量尽可能均匀分布。将称取的标准物质按照“试样的分解”操作，用水稀释至刻度，混匀。

（5）测量

1）仪器准备：开启 ICP 光谱仪，预热 1h 以上，按操作说明对仪器工作条件进行优化，选择合适的分析条件，按下点火键，点火后确认仪器运行参数在确认范围内，雾化系统及等离子火焰工作正常，稳定 30min。

2）校准曲线的绘制及试样的测定：在 ICP 光谱仪上，于各元素选定的波长处，测量校准曲线各校准溶液的光谱强度。在每次吸入不同校准溶液的间隙吸入去离子水。当校准曲线线性大于或等于 0.999 时，进行试样的测定（重复 2 次或 3 次），在试样测定的间隙也要吸入去离子水，检查各测定元素谱线的背景并在适当的位置进行背景校正，由计算机自动给出各测定元素的质量浓度。

在日常检测工作中，可以选用两种高、低含量的校正溶液，这两种溶液既可以是校准曲线的标准溶液，也可以是标准物质溶液。

5. 结果计算

使用 ICP 发射光谱仪绘制标样溶液曲线，当校准曲线线性大于或等于 0.999 时，进行试样测定，结果即是所测元素的含量。

第四节　锡、铅及其合金的分析方法

锡和铅都是重要的工业原料，其合金在工业上应用相当广泛，如用于重要制品的防锈镀层（镀锡），制造蓄电池、易熔合金、熔断器熔丝等，以及用于耐酸容器及衬里、焊料、铅字合金、轴瓦等。

锡、铅合金按合金体系可分为铅锑合金、锡锑轴承合金、铅锑轴承合金、铅锡焊料等。

本节介绍锡、铅及其合金的主要元素及部分杂质元素的分析方法。

一、锡的测定

1. EDTA 滴定法

（1）方法提要　试样用盐酸、硝酸溶解，锡呈四价转入溶液中，化学反应式为

$$3Sn + 4HNO_3 + 12HCl = 3SnCl_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

在酸性溶液中，加入过量的 EDTA 溶液，于沸腾的条件下与四价锡及铅、铁、铜等元素形成络合物，用六次甲基四胺控制溶液 pH = 5 ~ 5.5，然后以二甲酚橙为指示剂，用铅标准溶液滴定过量的 EDTA。

加入氟化物络合锡，并释放出与锡等物质的量的 EDTA，然后用铅标准溶液滴定释放出的 EDTA，间接测得锡含量。

除铝、钛干扰测定外，其他元素不干扰测定。但锡、铅合金中铝、钛含量极少，一般可不考虑。

（2）主要试剂

1）EDTA 溶液［c(EDTA) = 0.05mol/L］：称取 18.6g EDTA 二钠盐，溶于水中，并稀释至 1000mL。

2）铅标准溶液［$c(Pb^{2+})=0.02000mol/L$］：称取4.1442g纯铅（质量分数为99.95%），溶于15mL硝酸中（1+3），煮沸驱除氮的氧化物，冷却，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度。

（3）分析步骤　称取0.1000g试样，置于250mL锥形瓶中，加10mL盐酸（1+1）及2mL硝酸（1+1），于低温处溶解，煮沸片刻，驱除氮的氧化物，取下，加40mL水、25mL EDTA溶液（0.05mol/L），加热煮沸20s，冷却至室温，加2滴对硝基酚指示剂（0.2%），用氨水（1+4）调至溶液呈黄色，再用盐酸（1+1）调至黄色褪去，加10mL六次甲基四胺溶液（20%），此时溶液pH值在5.5左右，加3滴或4滴二甲酚橙指示剂（0.2%），用铅标准溶液滴定至溶液恰呈红色（不计数），然后加2g氟化铵，加热至40℃左右（或放置5min）取下，继续用铅标准溶液滴定至溶液呈红色为终点。

（4）结果计算　锡的质量分数的计算公式为

$$w(Sn)=\frac{cV\times\frac{118.6}{1000}}{m}\times100\%$$

式中　c——铅标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定至终点时所消耗铅标准溶液的体积（mL）；

118.6——锡的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（4）附注

1）可用PAN代替二甲酚橙，而滴定剂用铜标准溶液。为了增加PAN的溶解度，使终点敏锐，可加20mL乙醇（或提高滴定温度至60℃左右），滴定时要缓慢进行。

2）释放剂以氟化铵为好，因为氟化铵不释放Fe-EDTA络合物，而氟化钠、氟化钾有形成氟铁酸盐沉淀的可能，使部分Fe-EDTA络合物中的EDTA释放出来，致使测定结果偏高。

2. 碘滴定法

（1）方法提要　试样用硫酸溶解，在盐酸介质中，于隔绝空气的条件下，用纯铝将锡（Ⅳ）还原成锡（Ⅱ），然后以淀粉溶液为指示剂，迅速用碘标准溶液滴定锡（Ⅱ），化学反应式为

$$SnCl_2+I_2+2HCl=SnCl_4+2HI$$

或用碘酸钾标准溶液作为滴定剂，滴定时碘酸钾在盐酸溶液中与碘离子反应，定量地释放出碘，化学反应式为

$$KIO_3+5KI+6HCl=3I_2+6KCl+3H_2O$$

所释放出来的碘再与锡（Ⅱ）反应，滴定终点仍用淀粉溶液指示。

本方法适用于锡基、铅基合金中锡的测定。

（2）主要试剂

1）三氯化锑溶液（2%）：称取2g三氯化锑，溶于50mL盐酸中，用水稀释至100mL。

2）淀粉溶液（1%）：称取1g淀粉，加5mL水调成浆状后，倒入100mL沸水中，冷却。

3）碘酸钾标准溶液：称取3.567g碘酸钾，溶于含有1g氢氧化钠及10g碘化钾的200mL水中，用水稀释至3000mL。此溶液1mL相当于2mg锡。可称取纯锡，按分析步骤操作，求得滴定度。

（3）分析步骤　称取0.3～1.5g试样（将其中的锡含量控制在0.1～0.2g，而铜、锑的量分别不超过0.01g和0.1g），置于500mL锥形瓶中，加5g硫酸氢钾及20mL硫酸，加热使试样溶解，稍冷，加100mL水、80mL盐酸。若试样不含锑，则需加2滴三氯化锑溶液（2%），再加2g纯铝，迅速装上盛有饱和碳酸氢钠溶液的隔绝空气装置。此时作用十分剧烈，宜用冷水冷却，以防止溶液冲出瓶外。当作用缓慢时，置于低温加热，至铝完全溶解及黑色悬浮物下沉，取下，放在冰水中迅速冷却至10℃以下，并注意补充隔绝空气装置中的碳酸氢钠溶液，以免空气进入瓶内。

冷却完毕后，取去隔绝空气装置，迅速加入5mL碘化钾溶液（10%）及5mL淀粉溶液（1%），立即以碘酸钾标准溶液滴定至恰呈蓝色为终点。

（4）结果计算　锡的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Sn})=\frac{VT}{m}\times 100\%$$

式中　V——滴定时消耗碘酸钾标准溶液的体积（mL）；

T——碘酸钾标准溶液对锡的滴定度（g/mL）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）溶解试样时，开始时加热温度不宜太高，以免有部分试样熔化而使试样溶解不完全。待试样溶解完全后，应在活火头上强热逐出或洗下瓶壁上的硫。

2）加入少量三氯化锑溶液，可抑制空气对二价锡的氧化。

3）在还原过程中，开始有较多的黑色粉状悬浮物出现，其中大部分是元素状态锡，经加热煮沸后，锡以二价状态溶于盐酸溶液中，最后残留于溶液底部的黑色粉状物为元素状态的铜、锑等元素。

4）经验表明，10mg以下的铜、100mg以下的锑、50mg以下的砷，对测定干扰不大。

5）配制碘酸钾溶液及滴定试样时，都加入了较多的碘化钾，目的是使溶液中有足够的碘离子来保证它与碘酸钾之间的反应能定量地完成。同时，过量的碘离子可使反应中生成的且在水中几乎不溶的碘能以KI_3^-络合物的状态很好地溶于水中，避免碘的挥发损失。但是碘化钾的浓度太高，会使碘与淀粉所产生的蓝色转变不灵敏。适宜的碘化钾用量应是需要量的4～5倍。

二、铅的测定

1. 沉淀分离-EDTA滴定法

（1）方法提要　试样用硫酸溶解，使铅（Ⅲ）以硫酸铅的状态沉淀析出，从而与

大量锡、锑、铜、镍、镉、铁等元素分离。将所析出的沉淀物硫酸铅滤出并溶解于乙酸铵溶液中，然后用 EDTA 滴定。可能被硫酸铅沉淀吸附的少量杂质离子，可用 1,10-二氮菲掩蔽。

（2）主要试剂

1）“铅酸”溶液：在 500mL 水中，加 50mL 硫酸，另取 0.5g 硝酸铅，溶于 200mL 水中，将两份溶液合并，并稀释至 1000mL，放置 24h，过滤后保存其澄清溶液。

2）1,10-二氮菲溶液（0.25%）乙醇溶液。

3）EDTA 标准溶液［c(EDTA) = 0.02000mol/L］：称取 7.4448g 基准 EDTA 溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，加水稀释至刻度。

（3）分析步骤　称取 0.5000g 试样，置于 300mL 烧杯中，加 20mL 硫酸，先在低温下加热至试样分解，升温加热至试样溶解完全，稍冷，加 100mL“铅酸”溶液，加热使盐类溶解，冷却至 60～70℃（不低于 60℃），用慢速滤纸过滤，用“铅酸”溶液洗涤沉淀，将沉淀及滤纸移入原烧杯中，加 30mL 乙酸铵溶液（20%），加热煮沸，使硫酸铅溶解，冷却至室温，加水至约 100mL，加 5mL 1,10-二氮菲，加数滴二甲酚橙指示剂（0.2%），用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色转变为纯黄色为终点。

（4）结果计算　铅的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Pb}) = \frac{cV \times \frac{207.2}{1000}}{m} \times 100\%$$

式中　c——EDTA 标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积（mL）；

207.2——铅的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）根据试样中的铅含量，可改变称样量。

2）过滤时溶液温度不能太低，以防锡水解析出。

三、锑的测定

在此介绍溴酸钾滴定法。

（1）方法提要　试样用硫酸分解，在硫酸-盐酸介质中，在温度为 80～90℃的条件下，以甲基橙作指示剂，用溴酸钾标准溶液滴定。

（2）主要试剂

1）溴酸钾标准溶 $\left[c\left(\frac{1}{6}\mathrm{KBrO_3}\right) = 0.05000\mathrm{mol/L}\right]$：称取 1.3918g 溴酸钾溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

2）甲基橙指示剂（0.1%）。

（3）分析步骤　称取 1.000g 试样，置于 500mL 锥形瓶中（随同试样做空白试验），加 20mL 硫酸、15g 硫酸氢钾，加热至完全分解，蒸发至冒白烟并除去瓶壁上的

硫，冷却，在摇动下沿瓶壁加入 50mL 水、30mL 盐酸，加热煮沸 5 ~ 7min，取下，加 100mL 水，摇匀，加热至 80 ~ 90℃，加 1 滴甲基橙指示剂，用溴酸钾标准溶液滴定至试液呈微红色，再补加 1 滴甲基橙指示剂，继续滴定至指示剂恰褪色为终点。

（4）结果计算　锑的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Sb}) = \frac{c(V - V_0) \times \frac{60.88}{1000}}{m} \times 100\%$$

式中　c——溴酸钾标准溶液的浓度（mol/L）；

V——滴定试样时所消耗的溴酸钾标准溶液的体积（mL）；

V_0——滴定空白试剂时所消耗的溴酸钾标准溶液的体积（mL）；

60.88——$\frac{1}{2}$Sb 的摩尔质量（g/mol）；

m——称样量（g）。

（5）附注

1）溶解试样时，开始加热时温度不宜过高，以免有部分试样熔化而使溶解困难。

2）试样溶解后，合金中的锡、锑、铜、砷等元素都溶于溶液中，其中锡为四价，铜为二价，锑、砷为三价状态。

3）甲基橙指示剂并非是氧化还原指示剂，而是不可逆指示剂，使用这种指示剂时要注意以下几点：

① 滴定时，需要保障 $c(\mathrm{HCl}) = 1 \sim 2\mathrm{mol/L}$，而且要在热溶液中（80 ~ 90℃）进行。

② 滴定接近终点时，要逐滴加入，勿超过终点。

③ 滴定过程中局部过量的溴酸钾和溶液的较高温度，都会使指示剂在未到终点前就褪色，这时可再补加 1 滴。

④ 指示剂本身也要消耗溴酸钾标准溶液，因此指示剂不能随便加，而应当控制每份滴定液中加入的指示剂数量，并另作指示剂的空白校正值。

四、铜的测定

1. DDTC 光度法

（1）方法提要　试样用酸分解，在含有保护胶的氨性溶液中，DDTC 与铜（Ⅱ）形成金黄色胶体溶液，以此进行铜的光度测定。

锡、锑等元素干扰，可加入柠檬酸进行掩蔽。较大含量的铅及少量镍会与 DDTC 生成沉淀而影响铜的测定，可用 EDTA 络合；对于多余的 EDTA，可加入镁与之作用。

（2）主要试剂

1）阿拉伯树胶溶液（0.5%），用热水溶解，若有不溶物，可用离心法将其除去。

2）硫酸镁溶液［$c(\mathrm{MgSO_4}) = 0.01\mathrm{mol/L}$］。

（3）分析步骤

1）锡基合金试样中铜的分析步骤：称取 0.1000g 试样，置于 50mL 两用瓶中，加 10mL 盐酸，待作用缓慢时，滴加过氧化氢（30%），使试样完全溶解，煮沸约 30s，使

多余的过氧化氢分解，冷却，加水至刻度。

移取 5mL 试液两份，分别置于 100mL 容量瓶中，用于制备显色溶液和参比溶液。

显色溶液：加 5mL 柠檬酸铵溶液（50%）、6mL 氨水、2mL EDTA 溶液（0.01mol/L）、2mL 硫酸镁溶液（0.01mol/L）、10mL 阿拉伯树胶溶液（0.5%），摇匀，加 10mL DDTC 溶液（0.5%），用水稀释至刻度。

参比溶液：与显色溶液操作相同，但不加 DDTC 溶液。

用 1cm 比色皿，在波长 470nm 处测量吸光度。

2）铅基合金试样中铜的分析步骤：称取 0.1000 试样，置于 50mL 两用瓶中，加 10mL 酒石酸溶液（10%）、15mL 硝酸（1+3），温热溶解并驱除黄烟后冷却，用水稀释至刻度。

移取 5mL 试液两份，分别置于 100mL 容量瓶中。

显色溶液：同“1)”中显色溶液的操作方法，但将 EDTA 溶液及硫酸镁溶液的加入量增加至 10mL。

参比溶液：同显色溶液，但不加 DDTC 溶液。

用 3cm 比色皿，在波长 470nm 处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　在 9 只 100mL 容量瓶中，分别加入铜标准溶液（50μg/mL）0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、6mL、8mL、12mL、16mL，按上述方法显色，但不加 EDTA 溶液及硫酸镁溶液，以不加铜标准溶液的试液作参比，测量吸光度。铜含量在 50～300μg 时，用 3cm 比色皿；铜含量在 100～800μg 时，用 1cm 比色皿。

（5）附注

1）本方法适用于铜含量在 1%（质量分数）以上的试样的测定。

2）在氨性柠檬酸铵溶液中（pH>9），干扰铜测定的主要元素是 Ni^{2+}、Co^{2+} 及 Bi^{3+}。Ni^{2+} 与 DDTC 生成黄绿色沉淀，Co^{2+} 生成暗绿色沉淀，而 Bi^{3+} 生成黄色沉淀。镍、钴的干扰，可在加 EDTA 后消除，况且锡、铅合金中镍、钴、铋含量极微。

2. 新亚铜灵光度法

（1）方法提要　试样用硫酸溶解，在柠檬酸铵掩蔽剂存在下，在 pH=5～7 时，用盐酸羟胺将铜（Ⅱ）还原至铜（I），加入新亚铜灵（2,9-二甲基-1,10 二氮菲）与铜（Ⅰ）形成黄色络合物，用三氯甲烷萃取，以此进行光度法测定。

本方法适用于锡铅焊料中铜含量的测定，测定范围为 0.0020%～0.25%（质量分数）。基体元素锡、铅及其他共存元素不干扰测定。

（2）主要试剂

1）新亚铜灵溶液（0.1%）：称取 0.5g 新亚铜灵，用 100mL 乙醇溶解，用水稀释至 500mL。

2）盐酸羟胺溶液（10%）：当日配制。

（3）分析步骤　称取 0.200～0.500g 试样，置于 250mL 烧杯中（随同试样做空白试验），加 8～10mL 硫酸，加热至试样分解完全，冷却，用盐酸（1+19）吹洗杯壁，冷却，用盐酸（1+19）将试液移入 50mL 或 100mL 容量瓶中（见表 3-31），并稀释至

刻度。

表 3-31　铜质量分数、称样量、试液稀释体积及移取试液体积的关系

铜质量分数（%）	称样量/g	试液稀释体积/mL	移取试液体积/mL
0.002 ~ 0.010	0.500	50	10.00
> 0.010 ~ 0.050	0.500	100	10.00
> 0.050 ~ 0.250	0.200	100	5.00

移取 5mL 或 10mL 试液，置于 60mL 分液漏斗中，加 10mL 柠檬酸铵溶液（50%）、2 滴酚红指示剂（0.1%），用氨水中和至试液恰变红色，加 5mL 盐酸羟胺溶液（10%）、5mL 新亚铜灵溶液（0.1%），放置 3min，加 10mL 三氯甲烷，振荡萃取 1min，静置分层。将有机相用滤纸过滤于 2cm 比色皿中，以随同试样的空白溶液为参比，在波长 460nm 处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　移取 0mL、0.25mL、0.5mL、1mL、1.5mL、2mL、2.5mL 铜标准溶液（10μg/mL），分别置于 60mL 分液漏斗中，以下按分析步骤操作。以不加铜标准溶液的试液为参比，测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

溶解试样时，开始应以较低温加热，以利于试样分解完全。

五、砷的测定

在此介绍蒸馏分离-钼蓝光度法。

（1）方法提要　试样用硫酸溶解，在盐酸溶液中有硫酸联胺及氢溴酸存在的情况下，使砷形成三氯化砷蒸馏出来。在酸性溶液中用溴酸钾将蒸馏分离出来的砷（Ⅲ）氧化至五价后，加入钼酸铵使其生成砷钼杂多酸，然后用硫酸联胺使其还原为钼蓝，以此进行光度法测定砷。

就三氯化砷的蒸馏而言，蒸馏温度应控制在 105 ~ 120℃。但是，由于铅、锡基合金中锑含量较高，当温度超过 107℃时，即开始有氯化锑同时蒸馏出来，一般控制蒸馏温度不超过 110℃。

经蒸馏后，磷、硅均已分离，而锗在合金中不存在，故可不考虑它们的干扰。

（2）主要试剂

1）钼酸铵溶液（0.5%）：宜当日配制。

2）硫酸联胺溶液（0.1%）：宜当日配制。

（3）分析步骤　称取 0.1000 ~ 1.000g 试样，置于蒸馏砷的锥形瓶中，加 5 ~ 10mL 硫酸、5g 硫酸氢钾，加热使试样溶解完全，冷却，加 5mL 水，冷却，加 2mL 氢溴酸（40%）、0.3g 硫酸联胺、15mL 盐酸，将蒸馏瓶塞好后加热进行蒸馏，将蒸出的三氯化砷吸收在盛有 20mL 水及 5mL 溴水的 100mL 试管中（试管置于一个盛有冰水或冷水的烧杯中）。当蒸馏温度达到 110℃时，砷的蒸馏即告完毕。在未停止加热前，先取下接收蒸馏液的试管，用水冲洗蒸馏器的馏出管，停止加热，移去蒸馏器，将试管中的

溶液移入200mL烧杯中，煮沸以除去多余的溴，并使溶液体积浓缩至约40mL，冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度。操作试样的同时配制试剂空白一份。

移取10mL试液及空白溶液，分别置于50mL容量瓶中，各加1滴甲基橙指示剂（0.1%），滴加氨水至溶液恰呈黄色，再滴加盐酸（1+9）至溶液恰呈红色并过量10mL，加1mL溴酸钾溶液（0.03%），在50~60℃的水浴中加热数分钟，使砷氧化并使指示剂的色泽消失。准确加入5mL钼酸铵溶液（0.5%）、2mL硫酸联胺溶液（0.1%），用水稀释至刻度，摇匀，在沸水中加热10min，冷却。用5cm比色皿，以试剂空白溶液为参比，在波长720nm处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　在6只50mL容量瓶中，分别加入砷标准溶液（10μg/mL）0mL、1mL、3mL、5mL、7mL、9mL，各加盐酸（1+19）使溶液体积达20mL，加1滴甲基橙指示剂（0.1%），按上述方法显色，测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）在吸收液中加入溴水，目的在于将蒸出的三价砷氧化为五价，防止因蒸出溶液温度过高而导致三价砷的损失。注意，在未取下盛吸收液的试管前不能停止加热，以防蒸出液倒吸。

2）试样溶液的分取量，可根据试样中砷含量的高低调整。如果砷含量高，可改为移取5mL或2mL试液。若试样中砷含量较低，可将蒸馏出来的氯化砷溶液浓缩至较小体积（但不能小于10mL），再分取部分或取全部溶液进行显色。

六、铝的测定

在此介绍CAS-OP光度法。

（1）方法提要　试样用盐酸、氢溴酸分解，并以盐酸、氢溴酸挥发除去锡、锑、砷，以氯化物形态除去银及大部分铅，用DL-半胱氨酸盐酸盐和硫脲掩蔽铜，用抗坏血酸掩蔽铁。在微酸性溶液中，铝与铬天青S（CAS）及聚乙二醇辛基苯基醚（OP）显色，以此进行光度法测定铝。

（2）主要试剂

1）抗坏血酸溶液（2%）：当日配制。

2）乙酸-乙酸铵缓冲溶液：称取300乙酸铵，用水溶解后，加入3mL冰乙酸，用水稀释至1000mL。

3）铬天青S溶液（0.1%）：用乙醇（1+1）配制。

4）百里香酚蓝指示剂（0.1%）：用乙醇配制。

（3）分析步骤　称取0.500g试样，置于200mL石英烧杯中（随同试样做空白试验），加5mL氢溴酸、2mL盐酸、5滴过氧化氢（30%），盖上表面皿，微热，待试样分解完全后，滴加过氧化氢（30%）至试液呈红色，移去表面皿，低温蒸发至干，升温冒烟至尽，稍冷，加2mL盐酸、5滴过氧化氢（30%），低温蒸干，加入1mL盐酸、10mL水，煮沸，冷却，用经过盐酸处理的脱脂棉-纸浆过滤，将滤液收集于50mL容量瓶中，用少量水洗涤烧杯及沉淀4次或5次，控制滤液和洗液的总体积不超过20mL或全量，按下述步骤显色，或用水稀释至刻度。

表 3-32　铝质量分数、称样量、试液稀释体积、分取试液体积的关系

铝质量分数（%）	称样量/g	试液稀释体积/mL	分取试液体积/mL
0.0003 ~ 0.0010	0.500	—	全量
>0.0010 ~ 0.0030	0.500	50	20
>0.0030 ~ 0.0060	0.500	50	10
>0.0060 ~ 0.010	0.500	50	5

按表 3-32 移取部分试液，置于 50mL 容量瓶中，加水至溶液体积为 20mL，加 5mL 氯化铵溶液（20%）、2mL DL-半胱氨酸盐酸盐溶液（2%）、2mL 硫脲溶液（3%）、3mL 抗坏血酸溶液（2%）、4 滴百里香酚蓝指示剂（0.1%），用氨水（1+1）中和至微红色，再用氨水（1+10）调至微黄色，用盐酸（1+20）调至微红色并过量 4 滴，加入 3mL CAS 溶液（0.1%）、2.5mL 聚乙二醇辛基苯基醚溶液（1%）、5mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液，用水稀释至刻度，放置 30min。

用 1cm 比色皿，以试剂空白溶液为参比，在波长 610nm 处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　在 6 只 50mL 容量瓶中，分别加入铝标准溶液（2μg/mL）0mL、0.5mL、1mL、2mL、3mL、4mL，加水至约 20mL，以下按分析方法显色，以不加铝标准溶液的试液为参比，测量吸光度，并绘制校准曲线。

（5）附注

1）本方法中所用试剂均为超纯及优质纯试剂，以降低试剂空白值。

2）试样铝含量高时，可减少称样量。

七、ICP-AES 法测定铅、锡及其合金中铜、铁、镉、银、金、砷、锌、铝、铋和磷的含量

1. 方法提要

试样中杂质元素含量较高时，采用不分离基体的方法，试样用硝酸和盐酸混合酸溶解，在电感耦合等离子体发射光谱仪上测定各元素的光谱强度（或相对强度），在校准曲线上计算样品中各元素的质量分数。

本方法适用于铅、锡及其合金中铜、铁、镉、银、金、砷、锌、铝、铋和磷含量的测定，测量范围和推荐波长见表 3-33。

2. 试剂

1）盐酸（优级纯）、硝酸（优级纯）、过氧化氢（优级纯）、盐酸-氢溴酸（盐酸与氢溴酸等体积混合）、硝酸（1+2）、盐酸（1+1）、盐酸（2+98）、硫酸（1+1）。

2）标准溶液

① 1mg/mL 铜、铁、镉、银、金、砷、锌、铝、铋、磷单元素标准储存溶液。

② 100μg/mL 混合标准溶液：分别移取 1mg/mL 各单元素标准储存溶液 10.00mL 置于 100mL 容量瓶中，加入 4mL 盐酸，稀释至刻度，混匀。

③ 100μg/mL 银标准溶液：移取 10.00mL 银标准储存溶液置于 100mL 容量瓶中，加入 5mL 硝酸，用水稀释至刻度，混匀。

表 3-33 测量范围和推荐波长

元素	含量（质量分数,%）		推荐波长/nm
	不分离基体	分离基体	
Cu	0.0005～1.00	0.00002～0.1	324.75
Fe	0.0005～1.00	0.0001～0.1	259.94
Cd	0.0005～1.00	0.00002～0.1	214.41
Ag	0.001～5.00	—	328.07
Au	0.001～1.00	—	242.80
As	0.001～1.00	—	189.04
Zn	0.001～1.00	0.0001～0.1	213.86
Al	0.001～1.00	0.0002～0.1	308.22
Bi	0.001～0.50	0.0002～0.1	223.06
P	0.002～0.50	—	178.29

3. 仪器

采用的电感耦合等离子体发射光谱仪应符合 ICP-AES 分析方法通则对仪器的要求。本方法的推荐波长见表 3-31。选择波长时，应尽量避免共存元素对待测元素的光谱干扰，可采用基体匹配或干扰系数校正的方法进行光谱干扰的校正。

4. 分析步骤

（1）称样量 按表 3-34 称取试样。

表 3-34 称样量

试样类别或处理方法类别	称样量/g	测量时试液体积/mL
分离基体	1.0	25
不分离基体	0.25	50
银含量 0.01%～5.00%（质量分数）	0.1	50

（2）分析试液的制备

1）不分离基体：将试样置于 100mL 石英烧杯或聚四氟乙烯烧杯中，加入 0.5mL 盐酸（1+1）、15mL 硝酸（1+2），盖上表面皿，低温加热分解完全，冷却，转移至 50mL 容量瓶，稀释至刻度，混匀。

2）分离基体：将试样置于 200mL 石英烧杯或聚四氟乙烯烧杯中，加入 0.1～1.0mL 盐酸、15mL 硝酸，盖上表面皿，低温加热分解完全，蒸至有大量沉淀析出，稍冷却。

加入 2mL 硫酸（1+1），加盐酸（2+98）至试液体积约为 30mL，加热微沸 3～5min，冷却，用中速滤纸过滤于 200mL 烧杯中，用盐酸（2+98）吹洗烧杯和沉淀 3 次或 4 次。

将滤液摇匀，加热蒸发至刚冒硫酸烟，取下冷却，沿杯壁加入5mL盐酸-氢溴酸，加热排锡至刚冒硫酸烟，重复排锡1次或2次，高温冒尽硫酸烟，冷却。

加入1mL盐酸（1+1），以少量盐酸（2+98）吹洗杯壁，盖上表面皿，低温加热溶解，冷却，移入25mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

3）银含量为0.01%~0.5%（质量分数）的试样：将试样置于100mL烧杯中，加入15mL盐酸，低温加热，慢慢滴加2mL过氧化氢至溶解完全，用水移入50mL容量瓶中并稀释至刻度，混匀。

4）银含量为0.5%~5%（质量分数）的试样：将试样置于100mL烧杯中，加入20mL盐酸，低温加热，慢慢滴加3mL过氧化氢至溶解完全，用水移入50mL容量瓶中，加入5mL硝酸，稀释至刻度，混匀。

（3）校准曲线校准溶液的配制

1）移取0mL、1.00mL、5.00mL标准混合溶液分别置于3个100mL容量瓶中，加4mL盐酸，摇匀，稀释至刻度，混匀。此系列溶液中铜、铁、镉、金、砷、锌、铝、铋、磷的含量分别为0μg/mL、1μg/mL、5μg/mL。

2）银标准溶液：移取0mL、1.00mL、5.00mL银标准溶液（100μg/mL）分别置于3个100mL容量瓶中，加10mL硝酸，摇匀，用水稀释至刻度，混匀。此系列溶液中银含量分别为0μg/mL、1μg/mL、5μg/mL。

或称取数个与试样中含量相同的铅、锡及其合金标准物质，各元素有3个以上测量点，其含量尽可能均匀分布，将称取的标准物质置于烧杯中，以下按试样溶液处理，制备校准曲线校准溶液。

（4）测量

1）仪器准备：开启电感耦合等离子体发射光谱仪，预热1h以上。根据仪器生产商的使用说明或实验室标准操作步骤来进行校准，选择合适的分析条件。点火后确认仪器运行参数在确认范围内，雾化系统及等离子火焰工作正常，稳定20min。

在检测批量样品时应间隔地使用控样或结束时使用控样，以评估是否需要重新校准或重新分析样品。

2）校准曲线的绘制：于电感耦合等离子体发射光谱仪上，测量校准曲线各校准溶液的光谱强度（或相对强度，下同），每个溶液重复2次或3次，计算光谱强度的平均值。在每次吸入不同校准溶液之间吸入去离子水。以校准溶液的浓度（或含量）为横坐标，光谱强度的平均值为纵坐标，绘制各测量元素的校准曲线。各线性方程相关系数大于0.999。

3）试样的测定：测量试样中待测元素的光谱强度，重复2次或3次，计算光谱强度的平均值。由校准曲线计算待测成分含量。

第五节　钛及钛合金的分析方法

钛是一种新型金属，钛合金是以钛为基础加入其他元素组成的合金。钛合金因具

有强度高、耐蚀性好、耐热性高等特点而被广泛用于制作飞机发动机部件，以及火箭、导弹和高速飞机的结构件等，此外还用于生产储氢材料和形状记忆合金等。

钛合金中，合金元素按对钛合金相变温度的影响可分为三类：

① α 相稳定元素，有铝、碳、氧和氮等，其中铝是钛合金主要合金元素，它对提高钛合金的常温和高温强度，降低密度，增加弹性模量有明显效果。

② β 相稳定元素，又可分同晶型和共析型两种，前者有钼、铌、钒等，后者有铬、锰、铜、铁、硅等。

③ 对相变温度影响不大的元素为中性元素，有锆、锡等，氧、氮、碳和氢是钛合金的主要杂质。

钛及钛合金材料的成分分析目前采用的主要是光度法、光谱法、重量法及滴定法等。

一、铝的测定

1. 铜铁试剂分离-EDTA 滴定法

（1）方法提要　在硫酸介质中，以铜铁试剂和铜试剂沉淀钛、锡、铜、钒、铁和锆等元素，并用三氯甲烷萃取分离，于 pH 值为 2～3 的溶液中，加入过量的 EDTA 溶液络合铝，以 PAN 为指示剂，用硫酸铜标准溶液滴定过量的 EDTA，加入氟化钠取代出与铝络合的 EDTA，再用硫酸铜标准溶液滴定，根据第二次滴定所消耗硫酸铜标准溶液的量，计算出铝的含量。

本方法适用于钛合金中铝含量的测定，不适用于锰含量大于 2%（质量分数）的钛合金中铝含量的测定，测定范围为 1.00%～7.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）铜试剂溶液：200g/L。

2）铜铁试剂溶液：100g/L（新配制过滤使用）。

3）二甲酚橙指示剂溶液：2g/L。

4）1-(2-吡啶偶氮)-萘酚（PAN）乙醇溶液：2g/L。

5）三氯甲烷。

6）氟化钠。

7）乙酸钠缓冲溶液（pH 值为 5～6）：120g/L。

8）乙二胺四乙酸二钠（EDTA 二钠）溶液：0.025mol/L。

9）铝标准溶液：1.00mg/mL。

10）硫酸铜标准溶液［$c(CuSO_4 \cdot 5H_2O) \approx 0.0125$mol/L］：称取 3.17g 硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）溶于水中，以水稀释至 1L，摇匀。

称取 0.1g 纯钛（质量分数大于 99.9%）置于 250mL 烧杯中，加入 10.00mL 铝标准溶液和 10mL 硫酸，以下按分析步骤进行操作。计算硫酸铜标准溶液对铝的滴定度 T（mg/mL）。

（3）分析步骤

1）试样量：按表 3-35 称取试样，精确至 0.0001g。

表 3-35　称样量

铝质量分数（%）	试样质量/g	加入 EDTA 二钠体积/mL
1.00～1.50	0.2	10
>1.50～3.00	0.2	15
>3.00～7.00	0.1	17

2）测量：将试样置于 150mL 烧杯中，加入 10mL 硫酸（1+1），加热溶解，滴加硝酸氧化至溶液紫红色消失，继续加热蒸发至冒硫酸烟 1～2min，冷却。

若试样中铬含量大于 5%（质量分数），则在试样溶解后，加 5mL 高氯酸，加热至溶液呈红棕色，滴加盐酸至无黄烟冒出，最后加少许氯化钠继续加热使铬挥发，再按分析程序进行。

将上述溶液移入 125mL 分液漏斗中（体积约为 25mL），摇匀，冷却，加入 20mL 铜铁试剂溶液、5mL 铜试剂溶液、30mL 三氯甲烷，振荡 2min，静置分层后，弃去有机相，水相再分别用 20mL、10mL 三氯甲烷重复萃取两次，弃去有机相。

将水相放入 250mL 锥形瓶中，用少量水吹洗漏斗三次，立即将溶液煮沸 2～3min，稍冷。按表 3-35 加入 EDTA 二钠溶液和 2 滴二甲酚橙溶液，用氨水中和至溶液呈紫红色，再滴加硫酸（1+1）至溶液由紫红色变为黄色，并过量一滴，加热煮沸 2～3min，加 5mL 乙酸钠缓冲溶液，滴加 6～8 滴 PAN 指示剂乙醇溶液，用硫酸铜标准溶液滴定至溶液由黄绿色变为紫色，即为终点（不记读数）。

在上述试液中加入 0.50g 氟化钠，煮沸 1～2min，补加 2 滴 PAN 指示剂乙醇溶液，再用硫酸铜标准溶液滴定至溶液由黄绿色变为紫色即为终点，记下所消耗硫酸铜标准溶液的毫升数。

（4）结果计算　试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al}) = \frac{TV}{m} \times 100\%$$

式中　T——硫酸铜标准溶液对铝的滴定度（mg/mL）；

V——第二次滴定时所消耗的硫酸铜标准溶液的体积（mL）；

m——试样的质量（mg）。

2. 铬天青 S 分光光度法

（1）方法提要　试样用硫酸溶解，以高氯酸氧化钒和铬，在 pH 值为 5～6（以六次甲基四胺作缓冲液）时，铬天青 S 与铝生成紫红色络合物，于 550nm 波长处测量吸光度，以苦杏仁酸消除钛的干扰。

当加入 Zn-EDTA 掩蔽剂时，铬、钒、锆、铌、锡和钨等元素在给定的条件下，不干扰测定。本方法适用于测定钛合金中铝的含量，测定范围为 0.50%～2.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）苦杏仁酸溶液：5g/L。

2）Zn-EDTA 溶液：0.01mol/L。

3）铬天青 S 溶液：1g/L。

4）六次甲基四胺溶液：400g/L。

5）氟化铵溶液：5g/L。

6）铝标准溶液：1.00mg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：称取 0.1g 试样，精确至 0.0001g。

2）试样溶液的制备：将试样置于 150mL 烧杯中，加入 10mL 硫酸（1+1），加热使试样溶解，稍冷，加入 2mL 高氯酸，继续加热冒浓白烟，冷却后，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取 5.00mL 上述溶液，置于 250mL 容量瓶中，依次加入 10mL 苦杏仁酸溶液、4mL Zn-EDTA 溶液和 5mL 乙醇，摇匀，加入 7.00mL 铬天青 S 溶液，摇匀，加入 12mL 六次甲基四胺溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

参比液：分取 5.00mL 试样溶液，置于 250mL 容量瓶中，加入 2mL 氟化铵溶液和 4mL Zn-EDTA 溶液，以下按试样溶液显色，作为参比液。

3）测量：放置 20min 后，将部分显色溶液移入 1cm 吸收池中，以参比液为参比，于 550nm 波长处测量吸光度，从校准曲线上查得相应的铝量。

4）校准曲线的绘制：称取 0.100g 钛粉数份，分别置于 150mL 烧杯中，加入 10mL 硫酸（1+1），加热溶解，稍冷，依次加入 0mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL 铝标准溶液，加入 2mL 高氯酸，加热至冒浓白烟，冷却，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

分别吸取 5.00mL 上述溶液，分别置于 250mL 容量瓶中，以下按试样溶液显色测量，以不加铝标准溶液的一份为参比液，测量吸光度，并绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的铝量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

3. 碱分离-EDTA 络合滴定法

（1）方法提要　试样用硫酸溶解，经氢氧化钠分离，在 pH 值为 5 的弱酸性介质中，加入过量的 EDTA 溶液络合铝，以 PAN 为指示剂，用乙酸锌标准溶液滴定过量的 EDTA，加入氟化钾取代出与铝络合的 EDTA，再用乙酸锌标准溶液滴定，根据第二次滴定所消耗乙酸锌标准溶液的体积，计算出铝的含量。

钛、铁、铬、锆、铜、钒、锰等元素用氢氧化钠使之与铝分离，锡可加入碘化钾挥发除去。本方法适用于测定钛合金中铝的含量，测定范围为 0.80%～8.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硝酸（1.42g/L）、硫酸（1+1）、盐酸（1+1）。

2）碘化钾溶液：200g/L。

3）盐酸羟胺溶液。

4）氢氧化钠溶液 A：300g/L。

5）氢氧化钠溶液 B：150g/L。

6）三氯化铁溶液（50g/L）：称取 5g 三氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）溶解于 100mL 盐酸（1+99）中。

7）氯化铜溶液（10g/L）：称取 1g 氯化铜（$CuCl_2 \cdot 2H_2O$）溶解于 100mL 水中。

8）EDTA 溶液：0.05mol/L。

9）甲基红乙醇溶液：1g/L。

10）六次甲基四胺缓冲溶液（pH=5）：300g/L。

11）1-(2-吡啶偶氮)-萘酚（简称 PAN）乙醇溶液：1g/L。

12）氟化钾溶液：200g/L，储于塑料瓶中。

13）铝标准溶液：1.00mg/mL。

14）乙酸锌标准溶液：$c(Zn^{2+}) \approx 0.014$mol/L。

（3）分析步骤

1）试样量：按表 3-36 称取试样，精确至 0.0001g。

表 3-36　取样量

铝质量分数（%）	试样质量/g	溶样时硫酸（1+1）加入量/mL	加入 EDTA 体积/mL
0.80~2.00	1.0	30	10
>2.00~8.00	0.5	25	15

2）试样溶液的制备：将试样置于 200mL 烧杯中，按表 3-36 加入硫酸（1+1），温热使试样溶解，加入硝酸至紫红色消失，继续加热至刚冒硫酸烟，取下冷却。若为含锡试样，则加入 10mL 碘化钾溶液，加热蒸发至紫色蒸气除尽，取下冷却，用水冲洗杯壁，加热至冒硫酸烟，取下冷却。

沿杯壁加入 30mL 水，摇匀，加热至盐类溶解，加入 10mL 三氯化铁溶液。用氢氧化钠溶液 A 中和至出现不溶的氢氧化物沉淀，将溶液及沉淀移入已盛有 100mL 氢氧化钠溶液 B 的 400mL 的烧杯中，加热煮沸 1~2min，取下冷却至室温，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，静置至溶液澄清，干过滤。

移取 50.00mL 滤液置于 300mL 锥形瓶中（若试样中含有钒，则再加入 5mL 盐酸羟胺溶液），加入 2 滴甲基红乙醇溶液，用盐酸中和至溶液由黄色变为红色并过量 5~6 滴。加入 5mL 氯化铜溶液，按表 3-36 加入 EDTA 溶液，加入 10mL 六次甲基四胺缓冲溶液，加热煮沸 3min。

加入 12 滴 PAN 乙醇溶液，趁热用乙酸锌标准溶液滴定过量的 EDTA 至溶液由绿色变为紫红色为终点。煮沸，若溶液又变为黄绿色，则继续用乙酸锌标准溶液滴定至溶液呈稳定紫红色（若含钒试样需反复煮沸和滴定，则直至煮沸后溶液的紫红色不褪），

不记录所消耗的乙酸锌溶液的体积。

加入10mL氟化钾溶液，煮沸1min，加入4滴PAN乙醇溶液，趁热用乙酸锌标准溶液滴定至溶液由绿色变为紫红色为终点，两次滴定终点的颜色应控制一致，记录所消耗的乙酸锌标准溶液的体积。若试样中含有钒，则应将溶液冷却至60～70℃再进行滴定。

（4）结果计算　试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{c(V_1-V_2)V_0\times 0.02698}{m_0V_3}\times 100\%$$

式中　c——乙酸锌标准溶液对铝的实际浓度（mol/L）；

V_1——滴定试样时所消耗的乙酸锌标准溶液的体积（mL）；

V_2——滴定随同试样的空白溶液消耗的乙酸锌标准溶液的体积（mL）；

V_3——分取试样的体积（mL）；

V_0——试液的总体积（mL）；

0.02698——与1.00mL乙酸锌标准溶液［$c(Zn^{2+})=1.000$mol/L］相当的铝的质量（g/mmol）；

m_0——试样的质量（g）。

二、钒的测定

1. 硫酸亚铁铵滴定法

（1）方法提要　在硫酸介质中，用高锰酸钾将四价钒氧化成五价钒，在尿素存在下，过量的高锰酸钾用亚硝酸钠还原，然后用N-苯基邻氨基苯甲酸作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮绿色即为终点，根据硫酸亚铁铵标准溶液的消耗量，计算出钒的含量。

本方法适用钛合金中钒含量的测定，测定范围为1.00%～10.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硝酸：1.42g/mL。

2）硫酸（1+1）。

3）高锰酸钾溶液：100g/L。

4）亚硝酸钠溶液：10g/L。

5）尿素溶液（100g/L）。

6）N-苯基邻氨基苯甲酸溶液（2g/L）：称取0.2g N-苯基邻氨基苯甲酸溶解于100mL碳酸钠溶液（2g/L）中。

7）钒标准溶液：1.00mg/mL。

8）硫酸亚铁铵标准溶液［$c(Fe^{2+})=0.01$mol/L］。

（3）分析步骤

1）试样量：当钒的质量分数为1.00%～2.00%时，称取0.5g试样，当钒的质量分数为2.00%（大于）～6.00%时称取0.2g试样，当钒的质量分数为6.00%（大于）～15.00%时称取0.1g试样，精确至0.0001g。

2）测量：将试样置于300mL锥形瓶中，加25mL硫酸（1+1），加热溶解后，滴

加硝酸氧化至溶液紫色消失为止。继续加热至冒硫酸烟，冷却。用水将上述溶液稀释至约100mL，滴加高锰酸钾溶液氧化至溶液呈稳定的红色为止，放置3min。

加10mL尿素溶液，滴加亚硝酸钠溶液至红色完全消失为止，放置2min。加入5滴N-苯基邻氨基苯甲酸指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由桃红色突变为黄绿色，即为终点。

（4）结果计算　试样中钒的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{V})=\frac{cV\times0.05094}{m}\times100\%$$

式中　c——硫酸亚铁铵标准溶液的实际浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

m——试样的质量（mg）；

0.05094——与1.00mL硫酸亚铁铵标准溶液［$c(Fe^{2+})=1.000$mol/L］相当的钒的质量（g/mmol）。

2. 钽试剂萃取分光光度法

（1）方法提要　在硫酸介质中，用高锰酸钾将钒氧化成五价，在尿素存在的情况下，以亚硝酸钠还原过量的高锰酸钾，五价钒和钽试剂（N-苯甲酰苯基羟胺的三氯甲烷乙醇溶液）生成茶色络合物并以三氯甲烷萃取，于480nm波长处测量吸光度。

本方法适用于测定钛合金中钒的含量，测定范围为0.50%～1.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）高锰酸钾溶液：10g/L。

2）亚硝酸钠溶液：10g/L。

3）N-苯甲酰苯基羟胺的三氯甲烷乙醇溶液（钽试剂）：2g/L。

4）钒标准溶液A：0.10mg/mL。

5）钒标准溶液B：0.02mg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：称取0.1g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备及测量：将试样置于100mL烧杯中，加10mL硫酸，加热溶解后，滴加硝酸氧化至溶液紫红色消失，继续加热至冒硫酸烟，冷却，用少量水吹洗烧杯壁及表面皿，再加热至冒硫酸烟，冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

分取10.00mL上述溶液，置于125mL分液漏斗中，加15mL水，在不断摇动下滴加高锰酸钾溶液至试液呈微红色不褪，放置1～2min。

加入2mL尿素溶液，在摇动下滴加亚硝酸钠溶液至试液的微红色消失，再过量4滴，加入20.00mL钽试剂，振荡2min，静置分层后，在分液漏斗的下口处塞入少量脱脂棉，将有机相过滤于干燥的1cm吸收池中，以校准曲线中不加钒标准溶液的一份为参比液，于480nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得钒含量。

3）校准曲线的绘制：称取0.10g海绵钛或不含钒的钛合金，溶解，分取10.00mL

钛溶液数份，分别置于数个 125mL 分液漏斗中，分别加入 0mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 钒标准溶液 B，在摇动下滴加高锰酸钾溶液，以下按分析步骤进行，以不加钒标准溶液的一份为参比液，测量吸光度，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中钒的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{V})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的钒量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

三、铬的测定

1. 硫酸亚铁铵滴定法（不含钒）

（1）方法提要　在硫酸介质中，以硝酸银为催化剂，用过硫酸铵将三价铬氧化成六价，加氯化钠将锰还原为低价，以 N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液呈黄绿色即为终点。根据硫酸亚铁铵溶液的消耗量计算出铬含量。

本方法适用钛合金中铬含量的测定，测定范围为 1.00%～12.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硝酸银溶液：10g/L。

2）硫酸（1+1）。

3）硝酸（1.42g/mL）。

4）过硫酸铵溶液：250g/L（新配制）。

5）硫酸锰溶液：50g/L。

6）氯化钠溶液：50g/L。

7）N-苯基邻氨基苯甲酸溶液（2g/L）：称取 0.2g N-苯基邻氨基苯甲酸溶解于 100mL 碳酸钠溶液（2g/L）中。

8）铬标准溶液：1.00mg/mL。

9）硫酸亚铁铵标准溶液［$c(Fe^{2+})=0.1\mathrm{mol/L}$］。

（3）分析步骤

1）试样量：铬含量为 0.30%～3.00% 时称取 0.5g 试样，铬含量为 3.00%（大于）～8.00% 时称取 0.2g 试样，铬含量为 8.00%（大于）～12.00% 时称取 0.1g 试样，精确至 0.0001g。

2）测量：将试样置于 500mL 锥形瓶中，加入 20mL 硫酸（1+1），加热溶解，滴加硝酸至溶液紫色消失为止，继续加热除去氮的氧化物，冷却，加水至约 200mL，加 2 滴硫酸锰溶液（若试样含锰可以不加硫酸锰）、5mL 硝酸银溶液、15mL 过硫酸铵溶液，加热至溶液出现高锰酸的红色，继续加热煮沸至冒大气泡。

取下，加 5～10mL 氯化钠溶液，继续煮沸至溶液红色消失，加 5 滴 N-苯基邻氨基苯甲酸溶液，立即用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由桃红色突变为黄绿色即为终点。

（4）结果计算　试样中铬的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cr})=\frac{cV\times 0.01733}{m}\times 100\%$$

式中　c——硫酸亚铁铵标准溶液的实际浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

m——试样的质量（mg）；

0.01733——与1.00mL硫酸亚铁铵标准溶液［$c(Fe^{2+})$=1.000mol/L］相当的铬的质量（g/mmol）。

2. 二苯基碳酰二肼分光光度法

（1）方法提要　试样用硫酸溶解，在硝酸银存在的情况下，用过硫酸铵将铬氧化成六价，在微酸性溶液中，加入二苯基碳酰二肼乙醇溶液与六价铬反应生成稳定的水溶性紫红色络合物，于580nm波长处测量吸光度。

本方法适用于测定钛合金中铬的含量，测定范围为0.10%~2.50%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硝酸银溶液：10g/L。

2）过硫酸铵溶液：200g/L（新配制）。

3）亚硝酸钠溶液：10g/L。

4）二苯基碳酰二肼溶液：5g/L。

5）尿素溶液：50g/L。

6）铬标准溶液A：0.20mg/mL。

7）铬标准溶液B：0.01mg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：铬含量为0.10%~0.50%时称取0.5g试样，铬含量为0.50%（大于）~2.50%时称取0.1g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备：将试样置于300mL烧杯中，加20mL水、25mL硫酸（1+1），加热溶解后，滴加硝酸至溶液紫红色消失，稍冷。用少量水吹洗烧杯壁及表面皿，继续蒸发至冒硫酸烟1~2min，冷却。加水至150mL，加1mL硝酸银溶液，加热至近沸，加5mL过硫酸铵溶液，继续加热至沸腾，直至大气泡出现1~2min，冷却至室温。移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

若试样中含锰，则加入5mL尿素溶液，滴加亚硝酸钠溶液至试液无色。

分取5.00mL溶液，置于50mL容量瓶中，加水至40mL，加5mL二苯基碳酰二肼溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

空白试验：用同样的分析步骤和相同的试剂与试样的测定平行进行。

3）测量：将部分溶液移入1cm吸收池中，以空白试验溶液为参比液，于580nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得相应的铬量。

4）校准曲线的绘制：于数个50mL容量瓶中，依次加入0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL铬标准溶液B，加5mL硫酸（5+95），加水至40mL左右，加5mL二苯基碳酰二肼溶液，用水稀释至刻度，摇匀。按试样溶液显色，以不加铬标

准溶液的一份为参比液，测量吸光度，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中铬的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cr})=\frac{m_1}{m}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的铬量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

四、钼的测定

1. 硫氰酸盐分光光度法

（1）方法提要　在硫酸介质中，以二价铜为催化剂，以硫脲将六价钼还原成五价钼，五价钼与硫氰酸盐生成橙红色络合物，于470nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查出钼量。

本方法适用于测定钛合金中钼含量，测定范围为0.50%～9.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硫脲溶液：100g/L。

2）硫氰酸钾溶液：500g/L。

3）硫酸铜溶液：10g/L。

4）钼标准溶液：0.10mg/mL。

5）硝酸（1.42g/mL）。

6）硫酸（1+1）。

7）钛基体溶液（2mg/mL）：称取0.5g金属钛（质量分数大于99.9%）置于150mL烧杯中，加入40mL硫酸，加热至试样溶解，滴加硝酸至溶液紫色消失，煮沸除去氮的氧化物，冷却，移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

（3）分析步骤

1）试样量：按表3-37称取试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备：将试样置于150mL烧杯中，加40mL硫酸（1+1），加热溶解后，滴加硝酸至溶液紫色消失为止，继续加热煮沸除去氮的氧化物，冷却，用水吹洗烧杯壁，摇匀，移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

按表3-37分取上述溶液，将试液置于100mL容量瓶中，用水稀释至约60mL，加20mL硫酸（1+1），摇匀，加1.0mL硫酸铜溶液、4mL硫氰酸钾溶液、10mL硫脲溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置20min。

表3-37　取样量

钼含量（质量分数，%）	试样量/g	分取试液体积/mL
0.10～0.50	0.5000	20.00
>0.50～2.00	0.5000	10.00
>2.00～5.00	0.2000	10.00
>5.00～12.00	0.2000	5.00

空白试验：用同样的分析步骤和相同的全部试剂与试样平行进行。

3）测量：将部分溶液移入1cm吸收皿中，以空白试验溶液为参比液，于465nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得相应的钼量。

当显色液中含2mg以上的铬时，应在空白试验溶液中加入近似量的铬以消除其影响。

4）校准曲线的绘制：于数个100mL容量瓶中，分别加入0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL钼标准溶液，以下按分析步骤进行。以不加钼标准溶液的一份为参比溶液，测量吸光度，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中钼的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mo})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的钼量（mg）；

m_0——显色的试液中所含的试样量（mg）；

V_0——试样总体积（mL）；

V_1——分取试液的体积（mL）。

2. α-安息香肟重量法

（1）方法提要　在冷的酸性介质中，钼与α-安息香肟生成不溶性沉淀物，经过滤、灼烧、称量后得到不纯的三氧化钼。用氨水溶解不纯的三氧化钼后，过滤、灼烧夹杂的氧化物，再称量。根据两次称量之差，计算试样中钼的含量。铬、钒的干扰用亚铁还原法消除。

本方法适用于测定钛合金中钼的含量，测定范围为0.50%~9.00%（质量分数）。

（2）试剂

1）饱和溴水。

2）硫酸亚铁铵溶液：100g/L。

3）α-安息香肟乙醇溶液：20g/L。

4）α-安息香肟洗涤液：移取10mL α-安息香肟乙醇溶液，加10mL硫酸（1+1），用水稀释至500mL，摇匀。使用前置于冰水中降温。

（3）分析步骤

1）试样量：钼含量为0.50%~2.00%时称取2.0g试样，钼含量为2.00%（大于）~4.00%时称取1.0g试样，钼含量为4.00%（大于）~6.00%时称取0.75g试样，钼含量为6.00%（大于）~9.00%时称取0.5g试样，精确至0.0001g。

2）测量：将试样置于300mL烧杯中，加30mL硫酸（1+1），加热至试样完全溶解，滴加硝酸至溶液紫红色消失为止，继续加热至冒硫酸烟，冷却，用水稀释至约100mL。

将上述溶液置于冰水中，冷却至10℃以下（含铬、钒的试样，加5mL硫酸亚铁铵溶液），在不断搅拌下，加入20~25mL α-安息香肟乙醇溶液（每10mg钼需加入5mL，最后再过量5mL），继续搅拌，加5mL饱和溴水至溶液呈淡黄色，再加5mL α-安息香

肟乙醇溶液，搅拌片刻，放置15min，以中速滤纸过滤，用α-安息香肟洗涤液洗涤烧杯2次或3次，用小块滤纸擦洗杯壁上的沉淀并冲洗于漏斗里的滤纸上，用洗涤液洗涤10~12次。

将沉淀及滤纸一并置于铂坩埚中，烘干，灰化后移入马弗炉中，于500℃灼烧90~120min，取出置于干燥器中，冷却至室温，称量（m_1）。

于铂坩埚中加入25mL氨水，加热至三氧化钼完全溶解，以中速滤纸过滤，并用热氨水（1+99）洗涤8~10次，再用温水洗涤3~4次。

将沉淀连同滤纸一并移入原坩埚中，烘干，灰化，然后移入马弗炉中，在800℃下灼烧30min，取出后置于干燥器中，冷却至室温，称量（m_2）。

（4）结果计算　试样中钼的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mo})=\frac{(m_1-m_2)\times 0.6665}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——三氧化钼和铂坩埚的质量（g）；

m_2——残渣和铂坩埚的质量（g）；

0.6665——三氧化钼换算成钼的系数；

m——试样的质量（g）。

五、锡的测定

锡的测定常用的方法为碘酸钾滴定法。

（1）方法提要　试样用硫酸-氟硼酸溶解，在酸性介质中，用铁粉将四价锡还原为二价锡，以淀粉为指示剂，用碘酸钾标准溶液滴定，根据碘酸钾标准溶液的消耗量计算出锡的含量。

含钒、铜、钼较高的试样，需在硫酸溶解试样后，于过氧化氢存在下，用氨水将锡沉淀，与钛、钒、铜、钼等元素分离。沉淀用盐酸溶解后，以滴定法完成锡的测定。

本方法适用钛合金中锡含量的测定，测定范围为0.50%~10.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）氟硼酸溶液（≥40%）。

2）碳酸氢钠饱和溶液。

3）还原铁粉［$w(\mathrm{Sn})<0.001\%$］。

4）淀粉溶液：5g/L，使用时配制。

5）过氧化氢（1.10g/mL）。

6）锡标准溶液：1.00mg/mL。

7）盐酸（1.19g/mL）、盐酸（1+1）、硫酸（1+1）。

8）碘化钾溶液（200g/L）。

9）碘酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}\mathrm{KIO_3}\right)=0.02\mathrm{mol/L}\right]$：称取0.71g碘酸钾和10g碘化钾，溶于水中，加1g氢氧化钠，用水稀释至1L，摇匀。

（3）分析步骤

1）试样量：称取0.5g试样，精确至0.0001g。

2）测量

空白试验：用同样的分析步骤和相同的全部试剂与试样平行进行。

不含钒、钼、铜的试样：将试样置于500mL锥形瓶中，加20mL硫酸、5mL氟硼酸，温热至试样全部溶解后，滴加过氧化氢至溶液紫色消失，加入50mL盐酸（1.19g/mL），加水至约150mL。加入2g还原铁粉，用盛有饱和碳酸氢钠溶液的盖氏漏斗塞住锥形瓶口，温热至铁粉完全溶解，再加热煮沸至溶液出现大气泡，取下，以流水冷却至室温。在冷却过程中，应随时向盖氏漏斗中加碳酸氢钠饱和溶液，至漏斗容积2/3处。将漏斗中的碳酸氢钠溶液小心地倒入锥形瓶中，立即加入5mL淀粉溶液、5mL碘化钾溶液，用碘酸钾标准溶液滴定至溶液恰呈稳定的蓝色为终点。

（4）结果计算　试样中锡的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Sn})=\frac{c(V_2-V_1)\times 0.05934}{m}\times 100\%$$

式中　c——碘酸钾标准溶液的实际浓度（mol/L）；

V_1——空白试验所消耗碘酸钾标准溶液的体积（mL）；

V_2——滴定时所消耗碘酸钾标准溶液的体积（mL）；

m——试样质量（mg）；

0.05934——与1.00mL碘酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}\mathrm{KIO_3}\right)=1.000\mathrm{mol/L}\right]$相当的质量（g/mmol）。

六、铜的测定

1. 铜试剂分光光度法

（1）方法提要　试样用硫酸溶解，以柠檬酸络合钛，在氨性介质中有保护胶存在的情况下，铜与铜试剂生成棕黄色胶体悬浮物，于445nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铜量。

本方法适用钛合金中铜含量的测定，测定范围为1.00%～5.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硝酸（1.42g/mL）。

2）氨水（0.90g/mL）。

3）硫酸（1+1）。

4）柠檬酸溶液：100g/L。

5）阿拉伯树胶溶液：5g/L。

6）铜试剂（二乙基三硫代氨基甲酸钠）溶液：5g/L。

7）铜标准溶液：0.10mg/mL。

8）铬标准溶液（1mg/mL）。

（3）分析步骤

1）试样量：铜含量为0.10%～2.00%时称取0.5g试样，铜含量为2.00%（大

于）~5.00%时称取0.2g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备及测量：将试样置于200mL烧杯中，加10mL硫酸（1+1），加热使试样完全溶解后，滴加硝酸（1.42g/mL）至溶液紫色消失，继续加热除去氮的氧化物，冷却，移入适当的容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

分取10.00mL（铜含量为0.50%~5.00%时分取5.00mL）上述溶液置于100mL容量瓶中，加10mL柠檬酸溶液、10mL阿拉伯树胶溶液、10mL氨水，在不断摇动下加5mL铜试剂，以水稀释至刻度，摇匀。

将溶液移入2cm吸收皿，以参比溶液为参比，于445nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铜量。

参比溶液：若分取的试液中铬量不大于0.1mg，则以空白试液为参比液；若分取的试液中铬含量大于0.1mg，则将空白试液稀释至刻度前，加入铬标准溶液，使其铬含量与分取的试液中铬含量相同，再以水稀释至刻度，混匀。

3）校准曲线的绘制。于数个100mL容量瓶中，分别加入0mL、0.50mL、1mL、1.50mL、2mL、2.50mL铜标准溶液，加入10mL柠檬酸溶液，以下按分析步骤进行，以不加铜标准溶液的一份为参比溶液，测量吸光度，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中铜的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cu})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的铜量（mg）；

m_0——显色的试液中所含的试样量（mg）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取的试液体积（mL）。

2. 双环己酮草酰二腙分光光度法

（1）方法提要　试样以硫酸溶解，硝酸氧化后，于pH值为8.7~9.5氨性介质中，双环己酮草酰二腙与铜生成蓝色络合物，于560nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查出铜量。

本方法适用钛合金中铜含量的测定，测定范围为0.10%~1.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）柠檬酸铵溶液：500g/L。

2）酚红指示剂乙醇溶液：0.5g/L。

3）氯化铵-氨水缓冲溶液（pH值为9.3）。

4）双环己酮草酰二腙（简称BCO）乙醇溶液：1g/L。

5）铜标准溶液A：0.10mg/mL。

6）铜标准溶液B：0.05mg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：称取0.50g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备及测量：将试样置于150mL烧杯中，加15mL硫酸（1+1），

加热溶解，滴加硝酸（1+1）至溶液紫红色消失为止，煮沸除去氮的氧化物，冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

分取5.00mL上述溶液，置于100mL容量瓶中，加5mL柠檬酸铵溶液和2滴酚红指示剂乙醇溶液，以氨水中和至试液呈红色，并过量4滴，加5mL缓冲溶液，冷却至室温，加5mL BCO乙醇溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置5min。

将显色后的上述溶液移入1cm吸收池中，以参比溶液为参比，于560nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铜量。

参比溶液：试样不含铬和钒时参比溶液与校准曲线的参比溶液相同；试样含铬时，分取5mL试样溶液置于100mL容量瓶中，加5mL柠檬酸铵溶液，以下按试样溶液进行操作，不加BCO显色剂。试样中钒含量超过6%（质量分数）时，加入25mL BCO乙醇溶液，加5mL柠檬酸铵溶液，以下按试样溶液进行操作。

3）校准曲线的绘制：于数个100mL容量瓶中，分别加入0mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL铜标准溶液B，以下按试样溶液进行操作。以不加铜标准溶液的一份为参比溶液，测量吸光度，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中铜的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cu})=\frac{m_1}{m}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的铜量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

七、锰的测定

在此采用高碘酸盐分光光度法测定锰。

（1）方法提要　试样用硫酸溶解后，在硫酸酸性介质中，用高碘酸钾将二价锰氧化成七价锰，于530nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得锰量。

本方法适用钛合金中锰含量的测定，测定范围为0.50%~3.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）高碘酸钾：固体。

2）亚硝酸钠溶液：20g/L，用时现配。

3）锰标准溶液：0.10mg/mL。

4）硝酸（1.42g/mL）。

5）硫酸（1+1）。

（3）分析步骤

1）试样量：称取0.50g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备及测量：将试样置于150mL烧杯中，加10mL硫酸（1+1），盖上表面皿，加热溶解，滴加硝酸（1+1）至溶液紫色消失为止（若试样中含钒，则继续滴加硝酸至溶液呈现黄色），冷却，移入100mL（或250mL）容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取10.00mL（或5mL）上述溶液置于100mL烧杯中，补加硫酸使溶液中硫酸的总量为10mL，用水稀释至约40mL，加入0.5g高碘酸钾，盖上表面皿，低

温加热煮沸至锰完全氧化，冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

将显色后的部分溶液移入3cm吸收皿中，以随同试样的空白试样溶液为参比液，于分光光度计上530nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得相应的锰量。

3）校准曲线的绘制：于7个100mL烧杯中，分别加入0mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL、3.00mL锰标准溶液，加10mL硫酸（1+1），加水稀释至40mL，以下按试样溶液进行操作。移取部分溶液置于3cm吸收皿中，以标准系列溶液中的零含量溶液为参比液，于分光光度计530nm处测量吸光度，以锰量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中锰的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mn})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的锰量（mg）；

m_0——显色的试液中所含的试样量（mg）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液的体积（mL）。

八、铁的测定

采用1,10-二氮杂菲分光光度法测量钛及钛合金中铁的含量，测定范围为0.005%~2.00%（质量分数）。

1. 方法提要

试样用盐酸-氢氟酸溶解，加入硝酸氧化钛，加入硼酸、酒石酸、乙酸铵和盐酸羟胺，加入1,10-二氮杂菲生成1,10-二氮杂菲铁络合物，用分光光度计测定铁含量。

2. 试剂

1）盐酸（1+1）：缓慢地将500mL盐酸（1.16~1.19g/mL）加入到500mL水中。

2）硝酸（1+1）：缓慢地将500mL硝酸（1.42g/mL）加入到500mL水中。

3）氢氟酸（1+1）：小心、缓慢地将100mL氢氟酸（1.14g/mL）加入到100mL水中。

4）硼酸。

5）酒石酸（200g/L）。

6）乙酸铵（500g/L）。

7）盐酸羟胺溶液（100g/L）。

8）1,10-二氮杂菲溶液（2g/L）：将2.0g 1,10-二氮杂菲溶解于100mL乙醇（体积分数大于或等于95%）中，用水稀释至1000mL。

9）铁标准溶液

① 铁标准储存溶液（0.500mg/mL）：准确称取0.500g（精确至0.0001g）金属铁[w(Fe)≥99.9%]置于300mL烧杯中，加入30mL盐酸（1+1）加热溶解，加入5mL硝酸（1+1）氧化铁，继续加热驱除氮的氧化物，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

② 铁标准溶液（0.050mg/mL）：移取10.00mL铁标准储存溶液置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。使用时配制。

3. 仪器

1）分析天平：可精确至0.1mg。

2）分光光度计。

4. 试样

（1）取样　钛及钛合金的取样应按照已颁布的相应标准方法进行。

（2）称样　按表3-38称取试样，精确至0.0001g。

表3-38　试样量和分取试液的体积

铁含量（质量分数，%）	试样量/g	分取试液的体积/mL
0.005～0.1	1.0	20.00
>0.1～0.4	1.0	10.00
>0.4～0.8	0.50	10.00
>0.8～2.0	0.20	10.00

5. 分析步骤

（1）测定次数　独立地进行两次测定，取其平均值。

（2）空白试验　随同试样做空白试验。

（3）校准曲线的绘制

1）移取0.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL铁标准溶液（0.050mg/mL），置于5个100mL容量瓶中，加入15mL酒石酸溶液（200g/L）、25mL乙酸铵溶液（500g/L）、5mL盐酸羟胺溶液（100g/L），用水稀释至约80mL，混匀。

2）加入10mL，1,10-二氮杂菲溶液，用水稀释至刻度，混匀。

3）室温放置20min后，移取部分溶液置于1cm吸收皿中，以水为参比，测定标准溶液的吸光度。以铁的质量浓度（mg/100mL）为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。确保线性相关系数优于0.999。平行移动相关曲线，使之通过坐标原点。

（4）测定

1）将称取的试样置于200mL聚四氟乙烯烧杯中。

2）加入10mL盐酸（1+1）、5mL氢氟酸（1+1），盖上聚乙烯表面皿，用水浴加热溶解，加入3mL硝酸（1+1），继续加热驱除氮的氧化物，加入3g硼酸，搅拌溶解，冷却至室温。

3）将试液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。按表3-38分取部分溶液两份（A和B）置于100mL容量瓶中，分别加入15mL酒石酸溶液（200g/L）、25mL乙酸铵溶液（500g/L）、5mL盐酸羟胺溶液（100g/L），用水稀释至约70mL，混匀。

4）在A溶液中加入10mL 1,10-二氮杂菲溶液，若试样中含铜、镍等，则补加

10mL 1,10-二氮杂菲溶液，用水稀释至刻度，混匀。B溶液用水稀释至刻度，混匀，作为参比溶液。

5）在室温下放置20min后，移取部分溶液A置于1cm比色皿中，以B溶液为参比，于分光光度计波长510nm处测量其吸光度，从校准曲线上查出相应的铁量。

6. 结果计算

铁含量以铁的质量分数$w(Fe)$计算，公式为

$$w(\mathrm{Fe}) = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \times 10^{-3}}{\dfrac{m \times V}{100}} \times 100\%$$

式中 ρ_1——分取试液中铁的质量浓度（mg/100mL）；

ρ_2——空白溶液中铁的质量浓度（mg/100mL）；

V——分取试液的体积（mL）；

m——试样质量（g）。

所得结果表示至小数点后第三位。

九、锆的测定

1. 苦杏仁酸重量法

（1）方法提要　在盐酸介质中，锆与苦杏仁酸生成白色的苦杏仁酸锆沉淀，过滤，灼烧成二氧化锆，称重，经焦硫酸钾熔融后，以过氧化氢分光光度法测定其中夹杂的二氧化钛的量，扣除此值后，计算出试样中锆的含量。

本方法适用于不含铌、钼和铪元素的钛合金中锆含量的测定，测定范围为0.50%～5.00%（质量分数）。

（2）试剂

1）焦硫酸钾。

2）苦杏仁酸溶液：150g/L（过滤后使用）。

3）二氧化钛标准溶液：1.00mg/mL。

4）苦杏仁酸洗涤液：于500mL盐酸（2+98）中加50mL苦杏仁酸溶液（150g/L）。

（3）分析步骤

1）试样量：锆含量为0.50%～3.00%时称取1.0g试样，锆含量为3.00%（大于）～5.00%时称取0.50g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备及测量：将试样置于300mL烧杯中，加30mL盐酸，低温加热溶解，溶解完全后加50mL水，用快速滤纸将溶液过滤至400mL烧杯中，用盐酸（5+95）洗涤烧杯及滤纸8次。

将滤液（总体积约为200mL）加热至近沸，在搅拌下加50mL苦杏仁酸溶液，继续搅拌到有沉淀析出，放在热水浴（80～90℃）中保温40min。

沉淀放置过夜，用慢速滤纸过滤，用苦杏仁酸洗涤液洗涤沉淀8～10次。将沉淀连同滤纸放入已恒重的瓷坩埚中，烘干，灰化，放入约200℃高温炉中，加热到1000℃灼烧1h。取出瓷坩埚，稍冷后置于干燥器中，冷至室温，称量m_1。

于瓷坩埚中加入4g焦硫酸钾，放入高温炉内，于700℃加热至得到清亮的熔融物，取出冷却，放入300mL烧杯中，加50mL水，加热浸取熔块。

将溶液移入100mL容量瓶中，冷却后加10mL硫酸（1+1）和2滴过氧化氢，用水稀释至刻度，摇匀。移取部分溶液置于2cm吸收皿中，以参比溶液为参比（与校准曲线参比溶液相同），于420nm波长处测量吸光度。从校准曲线上查得杂质二氧化钛的质量m_2。

3）二氧化钛校准曲线的绘制：于数个100mL容量瓶中，分别加入0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL二氧化钛标准溶液，加10mL硫酸（1+1），加水至50～60mL，加2滴过氧化氢，以水稀释至刻度，摇匀。以不加二氧化钛标准溶液的一份溶液为参比液，用2cm吸收皿，于420nm波长处测量吸光度，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中锆的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Zr})=\frac{(m_1-m_2)\times 0.7403}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——二氧化锆和二氧化钛的质量（g）；

m_2——二氧化钛的质量（g）；

0.7403——二氧化锆换算成锆的系数；

m——试样的质量（g）。

2. EDTA络和滴定法

（1）方法提要　试样用盐酸溶解，加入盐酸羟胺消除铁等共存元素的干扰，在盐酸性介质中于加热条件下，以二甲酚橙为指示剂，用EDTA标准溶液滴定锆，溶液由红色变为黄色即为终点，根据EDTA标准溶液的消耗量，计算出锆的含量。

本方法适用钛合金中锆含量的测定，测定范围为0.50%～5.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）二甲酚橙溶液：2g/L。

2）过氧化氢：1.10g/mL。

3）盐酸（1+1）。

4）盐酸羟胺溶液：100g/L。

5）锆标准溶液（1.00mg/mL）：称取3.606g氯化锆酰（$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$）置于500mL烧杯中，加入100mL盐酸（1+1）使之溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

6）乙二胺四乙酸二钠（简称EDTA二钠）标准溶液［c(EDTA二钠)=0.005mol/L］。

（3）分析步骤

1）试样量：锆含量为0.50%～2.00%时称取0.5g试样，锆含量为2.00%（大于）～6.00%时称取0.2g试样，锆含量为6.00%（大于）～12.00%时称取0.1g试样，精确至0.0001g。

2）测量：将试样置于300mL锥形瓶中，加30mL盐酸，在瓶口盖上小漏斗，低温加热溶解。在溶解过程中不断补加盐酸，使试液保持30mL至试样溶解完全。滴加过氧

化氢至溶液紫色消失为止，用水吹洗瓶壁，煮沸除去过氧化氢，加水稀释至约150mL，加入10mL盐酸羟胺溶液，加热煮沸2min，取下滴加5滴二甲酚橙溶液，趁热用EDTA标准溶液滴定至溶液由红色正好变成黄色，再将溶液煮沸，若溶液出现红色则继续滴定至黄色，直到煮沸后溶液黄色不变即为终点。

（4）结果计算　试样中锆的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Zr})=\frac{cV\times 0.09122}{m}\times 100\%$$

式中　c——EDTA标准溶液的实际浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗EDTA标准溶液的体积（mL）；

m——试样的质量（mg）；

0.09122——与1.00mL EDTA标准滴定溶液［c(EDTA二钠)=1.000mol/L］相当的锆的质量(g/mmol)。

3. 偶氮胂Ⅲ分光光度法

(1)方法提要　试样以盐酸溶解,在盐酸介质中,锆与偶氮胂Ⅲ生成蓝色络合物,于680nm波长处测量吸光度,从校准曲线上查得锆量。

共存元素铝、钒、铬、钼、锡、锰、铜、铁对测定没有影响,而钛的干扰用加入与基体等量的钛消除。

本方法适用钛合金中锆含量的测定,测定范围为0.10%~2.00%(质量分数)。

(2)主要试剂

1)过氧化氢:300g/L。

2)偶氮胂Ⅲ溶液:2g/L。

3)锆标准溶液A:1.00mg/mL。

4)锆标准溶液B:0.10mg/mL。

(3)分析步骤

1)试样量:称取0.10g试样,精确至0.0001g。

2)试样溶液的制备及测量:将试样置于150mL烧杯中,加入35mL盐酸,盖上表面皿,在低温电炉上加热溶解。在试样溶解过程中,随时补加盐酸,控制溶液的体积约为30mL。溶解完全后滴加过氧化氢进行氧化。煮沸1min以分解过量的过氧化氢,冷却后,移入100mL容量瓶中,用盐酸(1+1)稀释至刻度,摇匀。

分取5.00mL上述溶液置于100mL容量瓶中,加入60mL盐酸(1+5)和6.00mL偶氮胂Ⅲ溶液,用盐酸(1+5)稀释至刻度,摇匀。放置20min后，将部分溶液移入2~3cm吸收皿中,于680nm波长处,以不加锆的一份溶液为参比液测量吸光度,从校准曲线上查得锆量。

3)校准曲线的绘制

① 适用于锆含量为0.10%~1.00%的校准曲线:称取数份海绵钛(与被测试样中钛含量相当),分别置于150mL烧杯中,依次加入0mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、8.00mL、10.00mL锆标准溶液B,加35mL盐酸,低温加热溶解,以下按试样分析步骤进行操作。以不加锆标准溶液的一份溶液为参比溶液,测量吸光度,绘制校准曲线。

② 适用于锆含量为1.00%~2.00%的校准曲线：称取数份海绵钛（与被测试样中钛含量相当），分别置于150mL烧杯中，依次加入0mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL锆标准溶液A，以下按试样分析步骤进行操作。

（4）结果计算　试样中锆的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Zr})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的锆量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

十、硅的测定

在此介绍钼蓝分光光度法。

（1）方法提要　试样用氢氟酸溶解，以硼酸络合氟离子，用高锰酸氧化后，使铁水解成沉淀析出。在pH=1.3~1.5时加入钼酸铵，使硅形成硅钼杂多酸，将硅钼杂酸还原成钼蓝后，过滤分离，于700nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得硅量。

本方法适用钛合金中硅含量的测定，测定范围为0.010%~0.660%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）氢氟酸（1+1）：优。

2）硼酸：优级纯。

3）高锰酸钾溶液：50g/L，保存于石英器皿中。

4）钼酸铵溶液：100g/L，保存于聚乙烯塑料瓶中。

5）高锰酸钾溶液：10g/L，保存于石英器皿中。

6）还原剂溶液：称取5g 1-氨基-2萘酚-4磺酸及10g无水亚硫酸钠于250mL烧杯中，加100mL水溶解，加入1mL冰乙酸，用水稀释至200mL，有效期约一周。

7）硅标准溶液：0.02mg/mL。

8）氢氧化铵（1+1）。

9）酒石酸溶液（500g/L）。

10）硫酸：0.5mol/L。

（3）分析步骤

1）试样量：称取0.5g试样，精确至0.0001g。

2）空白试验：用同样的分析步骤和相同的试剂与试样的测定平行进行。制备试剂空白两份，以备绘制校准曲线时用。

3）试样溶液的制备及测量：将试样置于250mL聚乙烯杯（带盖）中，加入40mL水，缓慢滴入40mL氢氟酸，室温放置溶解，试样溶解后，加入100mL水、5g硼酸，摇动使之溶解。在摇动下滴加高锰酸钾溶液（50g/L）至溶液无色，再滴加高锰酸钾溶液（10g/L）至微红并过量1滴，盖严杯盖，置于沸水浴中加热1.5h。取下聚乙烯杯，冷却至20~30℃，用氢氧化铵和硫酸调节溶液酸度至pH=1.3~1.5，加入7mL钼酸铵溶液，混匀，放置20min。

加入7mL酒石酸，混匀，立即加入5mL还原剂溶液，混匀，将溶液连同沉淀移入

200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，放置30min。用9cm定量滤纸干过滤，先将溶液注满滤纸，待先注满的溶液滤完后，将沉淀弃去，再过滤其余溶液。将部分滤液移入3cm吸收皿中，以水为参比，于700nm波长处测量吸光度，减去试剂空白的吸光度后，从校准曲线上查得硅量。

4）校准曲线的绘制：分别称取0.5g金属钛（硅含量小于0.003%），分别置于一组250mL聚乙烯杯（带盖）中，依次加入0mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL硅标准溶液，加水至40mL，以下按分析步骤进行操作。以水为参比液，测量吸光度，以硅量为横坐标，以吸光度为纵坐标，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中硅的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Si})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的硅量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

十一、硼的测定

在此介绍次甲基蓝萃取分光光度法。

1. *方法提要*

试样用氢氟酸溶解，用过氧化氢将钛（Ⅲ）氧化。在硫酸酸性介质中，硼与氢氟酸生成硼氟络离子，再与次甲基蓝形成绿色络合物，用1，2-二氯乙烷萃取，于660nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得硼量。

本方法适用钛及不含钼的钛合金中硼含量的测定，测定范围为0.002%～0.10%（质量分数）。

2. *试剂*

1）金属钛［$w(\mathrm{B})<0.0002\%$］。

2）1,2-二氯乙烷。

3）过氧化氢（1.10g/ml）。

4）氢氟酸（5+3）：储存于聚乙烯瓶中。

5）硫酸：将200mL硫酸（1.84g/mL，优级纯）注入铂皿中，加入约10mL氢氟酸（1.15g/ml），用铂棒搅匀，加热蒸发至冒硫酸烟30min，冷却，储存于石英瓶中。

6）硫酸（1+28）：用上面的硫酸配制，储存于石英瓶中。

7）高锰酸钾溶液（15g/L）。

8）硫酸亚铁铵溶液：称取20g硫酸亚铁铵［$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$］置于150mL烧杯中，加入100mL水使其溶解，加入10滴硫酸，移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

9）次甲基蓝溶液：称取0.37g次甲基蓝，置于500mL烧杯中，加入400mL水，温热溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，储存于聚乙烯瓶中。

10）硼标准储存溶液：称取5.720g硼酸（优级纯）置于250mL烧杯中，加入200mL水，微热使其溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液

1mL 含 1.0mg 硼。

11）硼标准溶液：移取 10.00mL 硼标准储存溶液置于 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 10μg 硼。

3. 仪器

1）聚乙烯瓶（100mL，瓶颈直径约为 2cm，用重量法校正其容积）。

2）聚乙烯移液管（10mL，用重量法校正其容积）。

3）分光光度计。

4. 分析步骤

（1）试样　按表 3-39 称取试样，精确至 0.0001g。

表 3-39　取样量

硼含量（质量分数,%）	试样量/g
0.002 ~ 0.005	2.000
>0.005 ~ 0.010	1.000
>0.010 ~ 0.020	0.5000
>0.020 ~ 0.050	0.2000
>0.050 ~ 0.100	0.1000

（2）空白试验　称取与试样量相同或与钛合金试样中钛量相同的金属钛，置于 100mL 聚乙烯瓶中，加入 30 ~ 40mL 水、10mL 氢氟酸，待试样完全溶解后，滴加过氧化氢至溶液清亮，用水稀释至刻度，混匀，待用。

（3）测定

1）将称取的试样置于 100mL 聚乙烯瓶中。

2）加入 30 ~ 40mL 水、10mL 氢氟酸，待试样完全溶解后，滴加过氧化氢至溶液清亮，用水稀释至刻度，混匀。

3）用聚乙烯管移取 10.00mL 溶液，置于 250mL 聚乙烯瓶中。

4）加入 10mL 水、10mL 硫酸（1 + 28），混匀，放置 1 ~ 1.5h。

5）加入 25mL 水、10mL 次甲基蓝溶液［试液中如含钒大于 4mg 时，应在加入次甲基蓝之前滴加高锰酸钾溶液（15g/L）至溶液呈稳定红色，再加入 2mL 硫酸亚铁铵溶液，以消除钒的影响］、25mL 1，2-二氯乙烷，振荡 2min，静置分层，弃去水相。

6）用干燥的移液管移取 2.00mL 有机相置于 25mL 干燥过的比色管中，加入 8.00mL 1，2-二氯乙烷，混匀。

7）将部分有机相移入 1cm 比色皿中，以 1，2-二氯乙烷为参比，于分光光度计波长 660nm 处测量其吸光度。

8）减去标准系列中零含量溶液的吸光度，从校准曲线上查得相应的硼量。

（4）校准曲线的绘制

1）移取 0mL、0.10mL、0.30mL、0.50mL、0.70mL、1.00mL 硼标准溶液置于一组 250mL 聚乙烯瓶中，用聚乙烯移液管分别加入 10mL 空白试验溶液，以下按步骤 4）~ 7）

进行操作。

2）减去标准系列中零含量溶液的吸光度，以硼量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

5. 结果计算

试样中硼的质量分数的计算公式为

$$w(B)=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中 m_1——自校准曲线上查得的硼量（μg）；

V_0——试液的总体积（mL）；

V_1——分取试液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

6. 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表3-40所列允许差。

表3-40 允许差

硼含量（质量分数,%）	允　许　差
0.002～0.005	0.001%
>0.005～0.020	0.002%
>0.020～0.050	0.005%
>0.050～0.10	0.01%

十二、铈的测定

在此介绍偶氮氯膦Ⅲ分光光度法。

（1）方法提要　试样以硫酸溶解，用过氧化氢络合钛、钒、钼等元素，以铝盐和镁盐作载体，以氨水沉淀铈。沉淀用盐酸溶解后，加入偶氮氯膦Ⅲ，使其与铈生成蓝色络合物，于670nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铈量。

本方法适用钛合金中铈含量的测定，测定范围为0.010%～0.040%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）偶氮氯膦Ⅲ（简称CPA-Ⅲ）乙醇溶液：0.2g/L。

2）草酸溶液：100g/L。

3）六偏磷酸钠溶液：150g/L。

4）酚酞指示剂乙醇溶液：1g/L。

5）铈标准溶液A：0.10mg/mL。

6）铈标准溶液B：0.002mg/mL。

7）镁溶液：2mg/mL。

8）铝溶液：1mg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：铈含量为0.001%～0.020%时称取0.2g试样，铈含量为0.020%（大

于）~0.040%时称取0.1g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备及测量：将试样置于400mL烧杯中，加10mL硫酸溶液（1+1），加热溶解，滴加过氧化氢至溶液的紫红色消失，冷却。

用水吹洗杯壁，加入25mL过氧化氢和150mL水，冷却，加入5mL镁溶液、10mL铝溶液（若试样中含铝3%以上，可不加铝溶液）和2滴酚酞指示剂乙醇溶液，用氨水调至溶液呈红色后，再过量10mL，搅拌。使沉淀在冷水浴中静置约2h，用双层慢速滤纸过滤，以氨水洗涤2次或3次，用热的40mL盐酸溶液（1+1）将滤纸上的沉淀溶解于原烧杯中，并用热盐酸溶液（2+98）洗涤滤纸3~5次，将滤液蒸发至3mL左右，移入50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

分取5.00mL上述溶液两份，分别置于25mL容量瓶中，各加1.2mL硫酸溶液（1+9）和5mL草酸溶液。于其中一份加2滴六偏磷酸钠溶液，另一份不加。最后各加入10.00mL CPA-Ⅲ溶液，用水稀释至刻度，摇匀。用3cm吸收皿，以加六偏磷酸钠的一份作参比液，于670nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铈量。

3）校准曲线的绘制：于数个25mL容量瓶中，分别加入0mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL铈标准溶液B，各加入1.2mL硫酸溶液（1+9），以下按试样溶液进行操作，以不加铈标准溶液的一份作参比液，测量吸光度并绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中铈的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ce}) = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的铈量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

十三、钇的测定

在此介绍铜铁试剂、铜试剂萃取分离-偶氮氯膦Ⅲ分光光度法。

（1）方法提要　试样用盐酸、过氧化氢溶解。用铜铁试剂、铜试剂萃取分离钛、锆、钒、钼、锡、铁等元素。在硫酸介质中，加入偶氮氯膦Ⅲ，使其与钇生成蓝色络合物，于670nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得钇量。

本方法适用钛合金中钇含量的测定，测定范围为0.0030%~0.010%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）铜铁试剂溶液：100g/L，新配制。

2）铜试剂溶液：200g/L。

3）三氯甲烷。

4）草酸溶液：100g/L。

5）偶氮氯膦Ⅲ（简称CPA-Ⅲ）乙醇溶液：0.2g/L。

6）六偏磷酸钠溶液：150g/L。

7）钇标准溶液A：0.10mg/mL。

8）钇标准溶液B：4μg/mL。

9）钇标准溶液C：0.4μg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：称取0.1g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备及测量：将试样置于100mL烧杯中，加入30mL盐酸溶液（1+1），低温加热至试样完全溶解。在溶解过程中可分2次或3次滴加过氧化氢，最后将体积控制在14～16mL，并注意将过氧化氢分解完全，冷至室温。

将上述溶液移入100mL分液漏斗中，加水至约30mL，按顺序加入18mL铜铁试剂溶液、5mL铜试剂溶液、30mL三氯甲烷，振荡1min，静置分层后，弃去有机相，水相再分别用20mL和10mL三氯甲烷萃取两次，弃去有机相，然后将水相移入100mL烧杯中，加5mL硝酸，并不断滴加过氧化氢，蒸发至干，加入10mL盐酸溶液（1+1），再蒸干一次。加入3mL盐酸溶液（1+1），用少量水冲洗杯壁，加热至沸，冷至室温后，移入25mL容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀。

分取5.00mL上述溶液两份，分别置于25mL容量瓶中，各加入1.2mL硫酸溶液（1+9）和5mL草酸溶液，于其中一份加入2滴六偏磷酸钠溶液，另一份不加，最后加入10.00mL CPA-Ⅲ乙醇溶液，用水稀释到刻度，摇匀。用3cm吸收皿，以加入六偏磷酸钠溶液的一份为参比液，于670nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得钇量。

3）校准曲线的绘制：于数个25mL容量瓶中，分别加入0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL钇标准溶液C，各加入1.2mL硫酸溶液（1+9）和5mL草酸溶液，准确加入10.00mL CPA-Ⅲ乙醇溶液，用水稀释到刻度，摇匀。用3cm吸收皿，以加入六偏磷酸钠溶液的一份为参比液，于670nm波长处测量吸光度，并绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中钇的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Y})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的钇量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

十四、ICP-AES法测定钛及钛合金中铝、铬、铜、锰、钼、镍、锡的含量

（1）方法提要　试样以盐酸、氢氟酸溶解后，加硝酸氧化，在ICP-AES上测定各元素的光谱强度（或相对强度），在校准曲线上计算样品中各元素的质量分数。

本方法适用于钛及钛合金中铝、铬、铜、锰、钼、镍、锡含量的测定，测量范围和推荐波长见表3-41。

表3-41　测量范围和波长

元　　素	含量范围（质量分数,%）	推荐波长/nm
Al	0.001～8.0	259.940
Cr	0.005～4.0	257.610
Cu	0.002～0.5	334.941
Mn	0.01～0.010	224.306
Mo	0.004～6.0	403.358
Ni	0.001～1.0	407.771
Sn	0.02～3.0	339.198

（2）主要试剂

1）高纯钛：$w(Ti) > 99.99\%$。

2）铝、铬、铜、锰、钼、镍、硅、锡单元素标准溶液，标准溶液含量及加入量见表3-42。

表3-42　标准溶液含量及加入量

元素	标准溶液含量/（μg/mL）	加入量及对应质量分数						
Al	1000	mL	0	5.00	10.00	20.00	30.00	40.00
		%	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
Cr	500	mL	0	2.0	5.00	10.00	20.00	40.00
		%	0	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00
Cu	200	mL	0	1.00	2.00	5.00	10.00	15.00
		%	0	0.040	0.080	0.20	0.40	0.60
Mn	10	mL	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
		%	0	0.002	0.004	0.006	0.008	0.010
Mo	1000	mL	0	2.00	5.00	10.00	20.00	30.00
		%	0	0.40	1.00	2.00	4.00	6.00
Ni	200	mL	0	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00
		%	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
Si	200	mL	0	1.00	2.00	5.00	10.00	15.00
		%	0	0.040	0.080	0.20	0.40	0.60
Sn	500	mL	0	2.0	5.00	10.00	20.00	40.00
		%	0	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00

（3）仪器　采用的电感耦合等离子体发射光谱仪应符合ICP-AES分析方法通则对仪器的要求，且需要有耐氢氟酸进样系统。本方法的推荐分析波长见表3-41。选择分析波长时，应尽量避免共存元素对待测元素的光谱干扰，可采用基体匹配或干扰系数校正的方法进行光谱干扰的校正。

（4）分析步骤

1）称样量：称取0.5000g试样。

对于高纯钛的分析，为避免试样在加工中带入的表面氧化物和其他污染物，可使用硝酸溶液（1+9）清洗，并立即用去离子水冲洗，加入无水乙醇洗涤，晾干后称量。

2）分析试液的制备：将试样置于250mL聚四氟乙烯烧杯中，或直接置于100mL塑料容量瓶中，加入15mL盐酸和2mL氢氟酸，待试样溶解完后，加2mL硝酸氧化，冷却转移至100mL塑料容量瓶中。若用内标法测量，则在定容前加入10.00mL钇标准溶液（100μg/mL），稀释至刻度，混匀。

3）校准曲线校准溶液的配制：称取高纯钛各 0.5000g，置于数个 250mL 烧杯中，按照“分析试液的制备”溶解试样，将试液转移至 100mL 塑料容量瓶中，加入待测元素标准溶液，稀释至刻度，混匀。若用内标法测量，则在定容前加入 10.00mL 钇标准溶液（100μg/mL）。

相对于 0.50g 试样，表 3-42 列出了不同含量的标准溶液的加入量对应的校准曲线校准点含量。若用内标法测量，则在定容前加 10.00mL 钇标准溶液（100μg/mL）。

或称取数个与试样量相同的钛合金标准物质，各元素有 4 个以上的测量点，其含量尽可能均匀分布。将称取的标准物质置于烧杯中，以下按“分析试液的制备”操作，制备校准曲线校准溶液。

4）测量

① 仪器准备：开启 ICP-AES，预热 1h 以上。根据仪器生产商提供的使用说明或实验室标准操作步骤来进行校准，选择合适的分析条件。点火后确认仪器运行参数在确认范围内，雾化系统及等离子火焰工作正常，稳定 20min。

在检测批量样品时，间隔地或结束时使用控样，评估是否需要重新校准或重新分析样品。

② 校准曲线的绘制：于 ICP-AES 上，测量校准曲线各校准溶液的光谱强度（或相对强度，下同），每个溶液重复 2 次或 3 次，计算光谱强度的平均值。在每次吸入不同校准溶液的间隔吸入去离子水。以校准溶液的浓度（或含量）为横坐标，光谱强度的平均值为纵坐标，绘制各测量元素的校准曲线。各线性方程相关系数大于 0.999。

③ 试样的测定：测量试样中待测元素的光谱强度，重复 2 次或 3 次，计算光谱强度的平均值，由校准曲线计算待测成分的含量。

第六节　镁及镁合金的分析方法

镁合金是以镁为基，加入其他元素组成的合金。镁合金是目前工业应用中最轻的金属结构材料和特殊用途的功能材料，具有优良的耐蚀性能、减振性能，良好的导电导热性以及电磁屏蔽性等优点，被广泛应用于航空、航天、汽车、电子产品等行业。其主要合金元素有铝、锌、锰、铈、钍以及少量锆或镉等。目前使用较广的铝合金有镁铝合金、镁锰合金、镁锌锆合金等。

镁及镁合金材料的成分分析目前采用的主要方法有光度法、光谱法、重量法及滴定法等。

一、铝的测定

1. 8-羟基喹啉分光光度法

（1）方法提要　试样用盐酸溶解。在 pH = 9.5 的碳酸铵溶液中，以硫代乙醇酸作掩蔽剂，用苯萃取铝与苯甲酰苯胺生成的沉淀，用稀盐酸反萃取，使铝与干扰元素分离。在 pH = 4.8 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中用 8-羟基喹啉显色，于分光光度计波长 390nm 处测量其吸光度。

本方法适用于镁合金（含锆、铍、钍或稀土）中铝含量的测定。测定范围为0.020%~0.300%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）三氯甲烷。

2）苯。

3）盐酸（1+1）：优级纯。

4）盐酸（1+10）：优级纯。

5）盐酸（0.2mol/L）：优级纯。

6）氨水（1+10）：优级纯。

7）硫代乙醇酸溶液：取20mL硫代乙醇酸（80%），加入80mL水。

8）碳酸铵溶液（200g/L）：储存于塑料瓶中。

9）苯甲酰苯胺（BPHA）乙醇溶液（20g/L）：将2g BPHA溶解于100mL乙醇中，用时配制。

10）8-羟基喹啉溶液：称取5g 8-羟基喹啉溶于100mL乙酸溶液［$c(CH_3COOH)$=2mol/L］中，用中速滤纸过滤，保存于棕色试剂瓶中。

11）乙酸-乙酸钠缓冲溶液：将等体积的无水乙酸钠溶液［$c(CH_3COONa)$=2mol/L］和乙酸溶液［$c(CH_3COOH)$］=2mol/L混合。

12）铝标准储存溶液：称取1.0000g金属铝［$w(Al)\geqslant 99.9\%$］，置于聚乙烯烧杯中，加入20mL水、3g氢氧化钠，待其完全溶解后，用盐酸（1.19g/mL）慢慢中和至出现沉淀，并过量20mL，不断搅拌使其溶解，冷却，用水移入1000mL容量瓶中，定容，混匀。此溶液1mL含1.0mg铝。

13）分取稀释铝标准储存溶液，配制100μg/mL和10μg/mL铝标准溶液。

（3）分析步骤

1）试样量：按表3-43称取试样，精确至0.0001g。

表3-43 称样量

铝质量分数（%）	试样质量/g
0.020~0.050	0.3
>0.050~0.100	0.2
>0.100~0.300	0.1

2）试样溶液的制备：将试样置于150mL烧杯中，盖上表面皿，加入10mL盐酸溶液（1+1），低温加热使试样完全溶解后，取下冷却，将溶液移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

移取10.00mL上述试液置于100mL分液漏斗中，加入1mL硫代乙醇酸溶液和1滴2,4-二硝基酚饱和溶液，用碳酸铵溶液调至黄色再过量5mL，加水稀释至约30mL，加入1mL BPHA乙醇溶液，混匀放置10min。加入15mL苯，振荡3min，静置分层。

将水相移入50mL分液漏斗中，加1滴2,4-二硝基酚饱和溶液，用氨水（1+1）调至黄色，滴加盐酸溶液（1+10）至黄色恰好消失，加入5mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液和0.5mL 8-羟基喹啉溶液，混匀，放置5min。加入10.00mL三氯甲烷振荡3min，静置分层，将有机相移入干燥的10mL比色管中。

3）测量：将部分溶液移入1cm吸收皿中，以随同试样的空白试验溶液为参比，于分光光度计波长390nm处测量其吸光度，从校准曲线上查得相应的铝量。

4）校准曲线的绘制：移取0mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL的10μg/mL铝标准溶液，置于一组100mL分液漏斗中，加水15mL，以下按试样溶液的处理步骤进行萃取、分离、显色操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的铝量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

2. 铬天青S-氯化十四烷基吡啶分光光度法

（1）方法提要　试样用盐酸溶解，用抗坏血酸和邻二氮杂菲掩蔽Fe（Ⅲ）、Cu（Ⅱ）等，在pH=5.8的乙酸-乙酸钠缓冲溶液存在的情况下，加入铬天青S-氯化十四烷基吡啶与Al（Ⅲ）生成蓝绿色络合物，于分光光度计波长625nm处测量其吸光度。

本方法适用于测定镁及镁合金中铝的含量，测量范围为0.003%～0.300%（质量分数），不适用于测定含钛、锆、铍、稀土的镁合金。

（2）主要试剂

1）盐酸（1+1）：优级纯。

2）盐酸（1+19）：优级纯。

3）氨水（1+1）：优级纯。

4）2,4-二硝基酚乙醇溶液（1g/L）。

5）抗坏血酸溶液（10g/L）：用时现配。

6）邻二氮杂菲溶液（10g/L）。

7）铬天青S（0.3g/L）-氯化十四烷基吡啶（2g/L）溶液：称取0.15g铬天青S和1g氯化十四烷基吡啶，分别溶于少量水中，然后合并，用水稀释至500mL，混匀。

8）乙酸-乙酸钠缓冲溶液（pH=5.8）：称取90.2g无水乙酸钠溶于水中，加入6.0mL冰乙酸，用水移入1000mL容量瓶中，定容，混匀。

9）铝标准储存溶液：1.0mg/mL。

10）铝标准溶液：100μg/mL和10μg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：称取0.10g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备：将试样置于 200mL 烧杯中，加入约 5mL 水、2mL 盐酸溶液（1+1），剧烈反应后加热蒸至约 1mL。用水将溶液移入 100mL 容量瓶中，定容，混匀。分取试液，置于 100mL 容量瓶中，使待测溶液中铝的质量浓度为 4～20μg/mL。用水稀释至约 50mL，加入 4 滴 2,4-二硝基酚乙醇溶液，滴加氨水（1+1）至溶液呈黄色，再滴加盐酸溶液（1+9）至黄色恰好消失。加入 2mL 抗坏血酸溶液，混匀，加入 2mL 邻二氮杂菲溶液，混匀。沿瓶壁加入 10mL 铬天青 S-氯化十四烷基吡啶溶液，轻轻混匀，加入 10mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，用水定容，混匀。

3）测量：放置 20min 后，将部分溶液移入 1cm 吸收池中，以随同试样的空白试验溶液为参比，于分光光度计波长 625nm 处测量其吸光度。从校准曲线上查得相应的铝量。

4）校准曲线的绘制：移取 0mL、0.20mL、0.40mL、0.60mL、0.80mL、1.00mL 的 10μg/mL 铝标准溶液，分别置于 6 个 100mL 容量瓶中（浓度范围覆盖被测量点），以下按试样溶液处理步骤进行显色，测量吸光度，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的铝量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

3. 8-羟基喹啉重量法

（1）方法提要　试样以盐酸和硝酸溶解，在还原性乙酸介质中，用苯甲酸铵沉淀铝，过滤分离。用盐酸、酒石酸溶解苯甲酸铝沉淀，在乙酸铵缓冲介质中，用 8-羟基喹啉沉淀铝，将沉淀过滤、洗净，干燥后称量。

本方法适用于测定镁及镁合金中铝的含量，测量范围为 1.50%～12.00%（质量分数），不适用于测定含锆、钍或稀土的镁合金。

（2）主要试剂

1）亚硫酸钠（$Na_2SO_3\cdot7H_2O$）。

2）盐酸（1.19g/mL）、氨水（0.90g/mL）、氨水（1+3）、盐酸（1+3）、硝酸（3+1）。

3）乙酸溶液：量取 100mL 冰乙酸（1.05g/mL），用水稀释至 1000mL。

4）混合溶液：称取 50g 盐酸羟胺和 50g 氯化铵，用 50mL 冰乙酸（1.05g/mL）及少量水溶解，冷却，用水稀释至 1000mL。

5）苯甲酸铵溶液（100g/L）：称取 100g 苯甲酸铵溶于温水中，加 0.001g 麝香草酚，冷却后用水稀释至 1000mL。

6）苯甲酸铵洗液：量取 100mL 苯甲酸铵溶液，用 900mL 水稀释，加 20mL 冰乙酸（1.05g/mL），混匀。

7）酒石酸溶液（500g/L）。

8）8-羟基喹啉溶液（20g/L）：称取20g 8-羟基喹啉，溶于80mL冰乙酸（1.05g/mL）中，用水稀释至1000mL，用中速滤纸过滤，保存于棕色瓶中。

9）乙酸铵溶液（600g/L）。

10）溴酚蓝乙醇溶液（2.0g/L）。

11）中性红乙醇溶液（0.5g/L）。

（3）分析步骤

1）试样量：铝含量为1.50%~5.00%（质量分数）时称取0.5g试样，铝含量为5.00%（大于）~12.00%（质量分数）时称取1.0g试样，精确至0.0001g。

2）试样的处理：将试样置于250mL烧杯中，盖上表面皿，加入25mL水，缓慢加入5mL盐酸（称取1.0g时，加入10mL），加入2mL硝酸溶液（3+1），反应缓慢后，加热至完全溶解。若有残余物，则用中速滤纸过滤，用热水洗涤烧杯及残余物各5次或6次，弃去残余物。合并主液和洗液，煮沸1~2min，用水稀释至约50mL。当铝的质量分数大于5%时，将试液移入250mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。移取50.00mL置于250mL烧杯中。

于上述试液中加入40mL水、2滴或3滴溴酚蓝乙醇溶液，用氨水（1+3）中和至溶液变为紫色，加入20mL混合溶液，在搅拌下缓慢加入20mL苯甲酸铵溶液，继续搅拌加热至沸并保持微沸5min。用中速滤纸过滤，用煮沸的苯甲酸铵洗液洗涤烧杯和沉淀各8~10次，弃去滤液。

将50mL盐酸溶液（1+3）和10mL酒石酸溶液混合，加热煮沸，分次将上述沉淀溶于原烧杯中，用热水洗涤滤纸8~10次，将洗涤液与主液合并，移入400mL烧杯中。加入1g亚硫酸钠，搅拌使其完全溶解。加数滴中性红乙醇溶液，用氨水（1+3）调至溶液恰变为黄色。用水稀释至约200mL，加热至约70℃。用乙酸溶液调至红色，在搅拌下缓慢加入40mL 8-羟基喹啉溶液和50mL乙酸铵溶液，在约70℃静置30min。用在130℃恒量的坩埚式过滤器过滤含沉淀的试液，用热水洗涤沉淀6~8次。在烘箱中于130℃干燥至恒量，置于干燥器中，冷却至室温后称量。

（4）结果计算　试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{0.05873\times m_1V_0}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　0.05873——8-羟基喹啉铝换算为铝的因数；

m_1——8-羟基喹啉铝的质量（g）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

4. EDTA滴定法

（1）方法提要　试样用盐酸溶解，在pH=2~3的酸性溶液中，使铝和其他金属离子与EDTA完全络合。在pH=5~6的溶液中，以二甲酚橙为指示剂，用乙酸锌标准

溶液滴定过量的 EDTA，然后再以氟化铵解蔽 EDTA-铝络合物，释放出的 EDTA 再用乙酸锌标准溶液滴定。根据乙酸锌标准溶液的第二次消耗量换算出铝的含量。

本方法适用于不含锆、稀土的镁合金中铝含量的测定，测定范围为 2.00% ~ 10.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）麝香草酚蓝乙醇溶液（1.0g/L）。

2）二甲酚橙指示剂溶液（2g/L）。

3）氟化铵溶液（100g/L）：储于塑料瓶中。

4）六次甲基四胺-盐酸缓冲溶液：称取 150g 六次甲基四胺，溶于水中，用水稀释至 500mL，加 20mL 盐酸，摇匀。

5）EDTA 标准溶液［$c(C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O) \approx 0.02mol/L$］：称取 7.5g EDTA 二钠置于 400mL 烧杯中，加入 200mL 水，溶解后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6）铝标准溶液：0.5mg/mL。

7）乙酸锌标准溶液｛$c[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O] = 0.02mol/L$｝：称取乙酸锌 4.39g 溶于 500mL 水中，并滴加乙酸溶液（1.045g/mL）3 ~ 5mL 至溶液澄清，稀释至 1000mL，摇匀。

用铝标准溶液或镁合金标准物质（其铝含量与试样的铝含量接近）在分析条件下标定，计算出乙酸锌标准溶液对铝的滴定度 T（mg/mL）。

（3）分析步骤

1）试样量：铝含量为 2.00% ~ 5.00%（质量分数）时称取 1.0g 试样，铝含量为 5.00%（大于）~ 10.00%（质量分数）时称取 0.5g 试样，精确至 0.0001g。

2）试样溶液的制备：将试样置于 250mL 锥形瓶中，分数次缓慢加入 20mL 盐酸溶液（1+2），滴加数滴过氧化氢，加热至试样完全溶解，冷却后移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

移取 10.00mL 上述溶液置于 250mL 锥形瓶中，加入 10 ~ 12mL EDTA 标准溶液，加 50mL 水和 3 滴或 4 滴麝香草酚蓝指示剂，用氨水（1+1）调节至溶液红色消退。加热煮沸 2min，取下用流水冷却。加 10mL 六次甲基四胺-盐酸缓冲溶液和 2 滴或 3 滴二甲酚橙指示剂溶液，用乙酸锌标准溶液滴定至溶液由黄色突变为红色（不计读数）。加 10mL 氟化铵溶液，加热煮沸 1 ~ 2min，取下用流水冷却。加 1 滴或 2 滴二甲酚橙指示剂溶液，再用乙酸锌标准溶液滴定至溶液由黄色突变为红色即为终点。

注意：EDTA 标准溶液的加入量应根据铝量而定，1mL EDTA 标准溶液（0.02mol/L）相当于 0.54mg 铝，并过量 20%；麝香草酚蓝指示剂变色范围为 pH = 1.2（红）~ 2.8（黄），由于试样中其他共存元素的干扰，试液在 pH = 2.8 左右呈浅黄色，如果不易判断，也可用精密 pH 试纸控制溶液的 pH 值为 2 ~ 3；注意二甲酚橙指示剂溶液的质量，保存时间不宜过长，否则灵敏度降低，影响对终点的判断。

（4）结果计算　试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{TV}{m}\times 100\%$$

式中 T——乙酸锌标准溶液对铝的滴定度（mg/mL）；

V——滴定试样时所消耗的乙酸锌标准溶液的体积（mL）；

m——试样的质量（mg）。

5. 铬天青S光度法

（1）方法提要　试样用盐酸溶解，在pH=5.4~5.8的弱酸性溶液中，铝与铬天青S生成紫红色络合物，于分光光度计上560nm波长处测量其吸光度。

铜、铁、锆、钇等稀土元素对测定有影响，采用硫脲和抗坏血酸掩蔽铜与铁，以EDTA-Zn掩蔽锆及1.5%以下的钇和部分其他稀土元素。对于铍的干扰，用酒石酸钠掩蔽铝，而不再以铬天青S显色为参比液，以补偿法消除其影响。

本方法适用于测定镁合金中铝含量，测定范围为0.10%~0.40%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）甲基橙指示剂溶液（1.0g/L）。

2）六次甲基四胺溶液（150g/L）。

3）抗坏血酸溶液（10g/L）：用时现配。

4）硫脲溶液（50g/L）：用时现配。

5）酒石酸钠溶液（15g/L）。

6）铬天青S溶液（0.25g/L）：称取0.025g铬天青S置于150mL烧杯中，加40mL水后，再加60mL乙醇（95%），摇匀。

注意：要注意铬天青S试剂的质量，该试剂应是深棕色粉末，呈土黄色时已不能使用。

7）EDTA-Zn溶液（0.01mol/L）：由0.02mol/L EDTA溶液和0.02mol/L锌溶液等体积混合。

① 0.02mol/L EDTA溶液的制法：称取0.74g乙二胺四乙酸二钠，溶解于100mL水中。

② 0.02mol/L锌溶液的制法：称取0.13g纯锌（质量分数为99.99%），用10mL盐酸溶液（1+1）溶解，加热蒸发至2~3mL，用水稀释至100mL，摇匀。

8）铝标准溶液A：0.50mg/mL。

9）铝标准溶液B：5μg/mL。

10）纯镁（质量分数为99.99%）。

（3）分析步骤

1）试样量：铝含量为0.10%~0.20%（质量分数）时称取0.20g试样，铝含量为0.20%（大于）~0.40%（质量分数）时称取0.10g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备：将试样置于200mL烧杯中，加入20mL盐酸溶液（1+1），待剧烈反应停止后，加热至试样完全溶解，冷却，移入（若有不溶物，则过滤）100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

分取5.00mL两份试液分别置于50mL容量瓶中，各加1滴甲基橙指示剂溶液，用氨水（1+1）中和至黄色，然后滴加盐酸溶液（1+11）至溶液刚变红，并准确过量2mL。一份作试液（不加酒石酸钠）；另一份作参比液，加1mL酒石酸钠溶液。两份中均加入1mL EDTA-Zn溶液，在沸水浴中加热lmin，取下用流水冷却至室温后，加1mL抗坏血酸溶液和1mL硫脲溶液，准确加入7.00mL铬天青S溶液和10mL六次甲基四胺溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

3）测量：用0.5cm吸收皿，于分光光度计上560nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得相应的铝量。

注意：要严格控制酸度，否则对测定会有影响；当室温为15～25℃时，铝与铬天青S络合物的吸光度在2h之内基本稳定，但随着温度的升高，络合物的稳定时间缩短，当室温为25～35℃时，在40min内吸光度无明显变化，因此操作应尽量在40min之内完成。

4）校准曲线的绘制：称取与试样同质量的纯镁，置于300mL烧杯中，缓慢加入20mL盐酸溶液（1+1），加热溶解，冷却至室温后移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

分取6份镁底液，分别置于50mL容量瓶中，依次加入0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL铝标准溶液B，各加1滴甲基橙指示剂溶液，用氨水（1+1）中和至黄色，然后滴加盐酸溶液（1+11）至溶液刚变红，并准确过量2mL，以下按显色操作进行，以不加铝标准溶液的一份为参比液，测量其吸光度，并绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——从标准曲线上查得的铝量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

二、锡的测定

在此介绍邻苯二酚紫分光光度法。

（1）方法提要　试样用硝酸分解，在氯化铵存在的情况下，加入铁盐，用氢氧化钠溶液调节溶液pH值为7～8，共沉淀锡分离镁，然后用硫酸溶解沉淀。在硫酸-柠檬酸介质中，锡（Ⅳ）与邻苯二酚紫和溴化十六烷基三甲铵形成绿色络合物，于分光光度计662nm处，测量其吸光度。

对于铁（Ⅲ）的干扰，用抗坏血酸将其还原至低价消除。

本方法适用于原生镁锭中锡含量的测定，测定范围为0.0005%～0.0100%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）氯化铵：优级纯。

2）氨水（0.90g/mL）、硝酸（1+1）、硫酸（1+1）。

3）硫酸（1.0mol/L）：100mL 含 2 滴或 3 滴过氧化氢（1.10g/mL）。

4）硫酸-柠檬酸混合酸：称取 25.0g 柠檬酸溶于 400mL 水中，缓慢加入 30mL 硫酸（1.84g/mL），用水稀释至 500mL，混匀。

5）氢氧化钠溶液（200g/L）。

6）抗坏血酸溶液（20g/L）：用时配制。

7）邻苯二酚紫（PV）溶液（0.2g/L）。

8）溴化十六烷基三甲铵（CTMAB）溶液（0.3g/L）：称取 0.15g CTMAB 溶于 350mL 无水乙醇中，用水稀释至 500mL，混匀。

9）铁溶液（1g/L）：称取 0.484g 氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）置于烧杯中，加 6mL 盐酸溶液（1+1），用水溶解，稀释至 100mL，混匀。

10）氯化铵洗液（10g/L）：100mL 含 1mL 氨水（0.90g/mL）。

11）锡标准储存溶液：称取 0.1000g 金属锡［w(Sn)>99.9%］置于 150mL 烧杯中，加 10mL 硫酸（1.84g/mL），加热至完全溶解冒硫酸白烟，冷却，加 25mL 硫酸（1.84g/mL），用硫酸溶液（1+9）洗入 1000mL 容量瓶中，并用硫酸溶液（1+9）稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 0.1mg 锡。

12）锡标准溶液：移取 25.00mL 锡标准储存溶液置于 500mL 容量瓶中，用硫酸溶液（1+9）稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 5.0μg 锡。用时配制。

（3）分析步骤

1）试样量：按表 3-44 称取试样，精确至 0.0001g。

表 3-44　称样量

锡的质量分数（%）	试样质量/g	试液总体积/mL	分取试液体积/mL
0.0005~0.0010	2.0000	—	全部
>0.0010~0.0050	2.0000	100	20.00
>0.0050~0.0100	2.0000	100	10.00

2）试样溶液的制备：将试样置于 300mL 烧杯中，加水约 50mL，分数次加 35mL 硝酸溶液（1+1），盖上表面皿，加热至试样完全溶解，煮沸 5min，用水洗表面皿及杯壁，加水至 150mL。

加 5mL 铁溶液和 10g 氯化铵，用氨水调至刚出现氢氧化铁沉淀（此时溶液 pH 值为 6~7），再加 6~7mL 氨水，加水至 200mL，加热煮沸 1~2min。取下稍冷，趁热用快速滤纸过滤，用热的氯化铵洗液洗涤烧杯及沉淀各 8~10 次，弃去滤液，用 20mL 热硫酸（1.0mol/L）溶解沉淀于原烧杯中，用水洗涤 4 次或 5 次。以氢氧化钠溶液调至溶液刚出现氢氧化铁沉淀，用硫酸溶液（1+1）调至沉淀恰好溶解并过量一滴，将试液加热至清亮，冷却至室温。

按表 3-44 将上述试液转入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，并按表 3-44 移取相

应量的试液置于50mL容量瓶中，加入10.0mL硫酸-柠檬酸混合酸和5.0mL抗坏血酸溶液，混匀，加入5.0mL邻苯二酚紫（PV）溶液和5.0mL溴化十六烷基三甲铵（CTMAB）溶液（每加一种试剂均需轻轻混匀），用水稀释至刻度，混匀，放置30min。

3）测量：将部分溶液移入3cm吸收皿中，于分光光度计波长662nm处，以水为参比，测量其吸光度。将所测试液的吸光度减去空白试验溶液的吸光度后，在校准曲线上查得相应的锡量。

4）校准曲线的绘制：移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL锡标准溶液分别置于一组50mL容量瓶中，加入10.0mL硫酸-柠檬酸混合酸，以下按试样溶液显色，测量吸光度，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中锡的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Sn})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的锡量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

三、锂的测定

在此介绍火焰原子吸收光谱法。

（1）方法提要　试样用硝酸溶解，以空气-乙炔贫燃性火焰，于原子吸收光谱仪波长670.8nm处测量锂的吸光度。

本方法适用于镁合金中锂含量的测定，测量范围为0.0020%～0.250%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）纯镁［$w(\mathrm{Mg})\geqslant99.9\%$，不含锂］、氢氟酸（1.14g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硝酸（1+1）、硝酸（1+9）、过氧化氢（1.10g/mL）、硫酸（1+1）。

2）镁溶液（20mg/mL）：称取20.00g纯镁，置于2000mL烧杯中，分数次加入600mL硝酸溶液（1+1），加热至溶解完全（可加1滴汞助溶），冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。

3）锂标准储存溶液：称取5.3228g碳酸锂（光谱纯），置于500mL烧杯中，缓慢加入120mL硝酸溶液（1+9），加热至溶解完全，并驱除二氧化碳，冷却，移入1000mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg锂。

4）锂标准溶液：10μg/mL和50μg/mL。

（3）仪器　原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔火焰燃烧器和锂空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

（4）分析步骤

1）试样量：称取0.5g试样，精确至0.0001g。

2）试样的处理：称取0.5000g纯镁，随同试样做空白试验。

将试样置于250mL烧杯中，加入15mL硝酸溶液（1+1），待剧烈反应停止后，加热至溶解完全，可加数滴过氧化氢溶解。

若有不溶物，则过滤并洗涤不溶物，将残渣连同滤纸置于铂坩埚上，灰化，于550℃灼烧，冷却。加2mL硫酸溶液（1+1）和5mL氢氟酸，并逐滴加入硝酸溶液（1+1）至溶液清亮，加热蒸至近干，于750℃灼烧数分钟，冷却，用少量的硝酸溶液（1+1）溶解残渣，必要时过滤，将此试液合并于滤液中。

3）测量：根据锂的质量分数，按表3-45处理试样溶液，于原子吸收分光光度计670.8nm处，以空气-乙炔贫燃性火焰，以水调零，测量吸光度，从校准曲线上计算得出锂的含量。

表3-45　试样的处理

锂的质量分数（%）	试液体积/mL	移取试液体积/mL	稀释体积/mL
0.0020~0.0100	100	—	—
>0.0100~0.050	500	—	—
>0.050~0.250	250	10	100

4）校准曲线的绘制

① 标准系列溶液的制备

a. 适用于锂的质量分数为0.0020%~0.0100%的测定：于一系列100mL容量瓶中分别加入0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL的10μg/mL锂标准溶液，各加入25mL镁溶液及2mL硝酸溶液（1+1），以水稀释至刻度，混匀。

b. 适用于锂的质量分数为0.0100%~0.050%的测定：于一系列100mL容量瓶中分别加入0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL的50μg/mL锂标准溶液，各加入25mL镁溶液及2mL硝酸溶液（1+1），以水稀释至刻度，混匀。

c. 适用于锂的质量分数为0.050%~0.250%的测定：于一系列100mL容量瓶中分别加入0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL的10μg/mL锂标准溶液，各加入1mL镁溶液及2mL硝酸溶液（1+1），以水稀释至刻度，混匀。

② 测量吸光度。每一溶液的吸光度减去零含量溶液的吸光度为净吸光度，以净吸光度为纵坐标，锂元素含量为横坐标，绘制校准曲线。

或称取不同含量的同类标准物质按分析步骤操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

（5）结果计算　试样中锂的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Li})=\frac{(m_2-m_1)V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_2——从校准曲线上查得试样溶液中的锂量（μg）；

m_1——从校准曲线上查得随同试样空白试验溶液中的锂量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

四、锰的测定

1. 高碘酸盐分光光度法（一）

（1）方法提要　试样以硫酸溶解，在氟硼酸及硝酸存在下，用高碘酸钾将锰（Ⅱ）氧化至锰（Ⅶ），于分光光度计波长545nm处测量其吸光度。

本方法适用于镁合金（含Zr、RE、Th和Ag）中锰含量的测定，测定范围为0.050%~2.70%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）高碘酸钾。

2）硝酸（1.40g/mL）：煮沸3~5min或通入二氧化碳气流以除去氮的氧化物。

3）硫酸（1+3）。

4）氟硼酸溶液（1+99）：取10mL氟硼酸（40%），用水稀释至1000mL。

5）去还原剂的水：将分析用水加热煮沸，每升用10mL硫酸（1+3）酸化，加少许高碘酸钾，继续煮沸约10min，冷却。

6）亚硝酸钠溶液（20g/L）：用时现配。

7）锰标准储存溶液

① 取适量电解锰［$w(Mn)\geq 99.9\%$］置于盛有60~80mL硫酸溶液（1+3）和约100mL水的烧杯中，摇动数分钟，弃去酸溶液，以水洗涤数次，再用丙酮清洗1次或2次。在100℃恒温箱中烘干约2min，置于干燥器中冷却，然后称取1.0000g电解锰置于400mL高形烧杯中，加入40mL硫酸溶液（1+3）溶解，加约80mL水煮沸数分钟，冷却，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg锰。

② 称取2.877g高锰酸钾置于400mL高形烧杯中，用约200mL水溶解，加入40mL硫酸溶液（1+3）、适量亚硫酸钠或过氧化氢（1.10g/mL）还原高锰酸，煮沸除去过量的二氧化硫或过氧化氢，冷却，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg锰。

8）锰标准溶液：移取10.00mL锰标准储存溶液置于100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg锰。

（3）分析步骤

1）试样量：按表3-46称取试样，精确至0.0001g。

表3-46　称样量

锰质量分数（%）	试样质量/g	硫酸（1+3）体积/mL
0.050~0.50	0.20	15
>0.50~2.70	0.50	10

2）空白试验：于铂皿中加入20mL硝酸（1.40g/mL），蒸发至干，以少量温水溶解残渣，移入250mL高型烧杯中，用水稀释至约40mL，加入15mL硫酸溶液（1+3）和5mL氟硼酸溶液，以水稀释至约60mL，以下随同试样进行测定。

3）试样溶液的制备：将试样置于250mL高型烧杯中，盖上表面皿，按表3-46慢慢加入硫酸溶液（1+3），待试样溶解完全后，加入20mL硝酸（1.40g/mL）和5mL氟硼酸溶液。当锰的质量分数大于0.50%时，将溶解完全后的试液移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。分取10.00mL试液置于原烧杯中，再补加15mL硫酸溶液（1+3）、20mL硝酸（1.40g/mL）和5mL氟硼酸，以水稀释至60mL。

将上述试液煮沸1~2min，稍冷，加入0.5g高碘酸钾，继续煮沸3min，在近沸下保温10min，冷却，移入100mL容量瓶中，用去还原剂的水稀释至刻度，混匀。

4）测量：移取部分显色溶液置于1cm吸收皿中，向剩余的显色液中边摇边滴加亚硝酸钠溶液至紫色刚好褪去，移取其溶液置于另一吸收皿中作为参比液，于分光光度计波长545nm处测量其吸光度。减去随同试样的空白试验溶液的吸光度，从校准曲线上查出相应的锰量。

5）校准曲线的绘制：移取0mL、1.00mL、3.00mL、6.00mL、9.00mL、12.00mL、15.00mL的100μg/mL锰标准溶液置于一组250mL高型烧杯中，加入15mL硫酸溶液（1+3）、20mL硝酸（1.40g/mL）、5mL氟硼酸溶液，以下按显色操作进行，测量吸光度，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中锰的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mn})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的锰量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）；

V_1——分取试液的体积（mL）。

2. 高碘酸盐分光光度法（二）

（1）方法提要　试样以硫酸溶解，以硝酸氧化，在磷酸存在的情况下，用高碘酸钾将锰（Ⅱ）氧化至锰（Ⅶ），于分光光度计波长525nm处测量其吸光度。

本方法适用于镁及镁合金（不含Zr、RE、Th和Ag）中锰含量的测定，测定范围为0.010%~0.800%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）高碘酸钾。

2）硝酸（1.40g/mL）：将硝酸煮沸3~5min或通二氧化碳气流以除去氮的氧化物。

3）亚硝酸钠溶液（20g/L）：用时现配。

4）磷酸（1.71g/mL）、氢氟酸（1.14g/mL）、硫酸（1+3）。

5）去还原剂的水：将分析用水加热煮沸，每升用10mL硫酸（1+3）酸化，加少许高碘酸钾，继续煮沸约10min，冷却。

6）锰标准储存溶液：1mg/mL。

7）锰标准溶液：100μg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：按表3-47称取试样，精确至0.0001g。

表3-47　称样量

锰质量分数（%）	试样质量/g	硫酸（1+3）体积/mL	硝酸（1.40g/mL）体积/mL
0.010～0.050	1	25	25
>0.050～0.400	0.5	20	25
>0.400～0.800	0.5	10	5

2）空白试验

① 锰的质量分数为0.010%～0.050%时，于铂皿中加入25mL硝酸（1.40g/mL）和5mL硫酸溶液（1+3），蒸发至干，以少量温水溶解残渣，移入250mL高型烧杯中，用水稀释至约40mL，加入20mL硫酸溶液（1+3）、5mL磷酸（1.71g/mL）和2滴或3滴氢氟酸（1.14g/mL），以下随同试样进行操作。

② 锰的质量分数为0.050%（大于）～0.400%时，于铂皿中加入25mL硝酸（1.40g/mL），蒸发至干，用少量温水溶解残渣，移入250mL高型烧杯中，用水稀释体积约为40mL，加入20mL硫酸溶液（1+3）、5mL磷酸（1.71g/mL）和2滴或3滴氢氟酸（1.14g/mL），以下随同试样进行操作。

③ 锰的质量分数为0.400%（大于）～0.800%时，于铂皿中加入25mL硝酸（1.40g/mL），蒸发至干，用少量温水溶解残渣，加入5mL硫酸溶液（1+3），移入100mL容量瓶中，冷却，以水稀释至刻度，混匀。移取20.00mL试液置于250mL高型烧杯中，用水稀释体积约为40mL，加入15mL硫酸溶液（1+3）、3mL硝酸（1.40g/mL）、5mL磷酸（1.71g/mL）和2滴或3滴氢氟酸（1.14g/mL），以下随同试样进行操作。

3）测定：将试样置于250mL高型烧杯中，盖上表面皿，加入10mL水，然后按表3-47慢慢加入硫酸溶液（1+3），待反应完全后，按表3-47加入硝酸和2滴或3滴氢氟酸，煮沸数分钟，取下，冷却。锰的质量分数为0.400%（大于）～0.800%时，将上述试液移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，移取20.00mL试液置于250mL高型烧杯中，加入15mL硫酸溶液（1+3）和25mL硝酸（1.40g/mL）。用水稀释至约60mL，加入5mL磷酸。煮沸溶液，加入0.5g高碘酸钾，煮沸3min，在近沸下保温15min，冷却，移入100mL容量瓶中，用去还原剂的水稀释至刻度，混匀。

移取部分显色溶液置于1～3cm吸收皿中，向剩余的显色液中边摇动边滴加亚硝酸钠溶液至紫色刚好褪去。移取其溶液置于另一吸收皿中作参比液，于分光光度计波长525nm处测量其吸光度。减去随同试样的空白试验溶液的吸光度，从校准曲线上查出相应的锰量。

4）校准曲线的绘制：移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL的100μg/mL锰标准溶液和0mL、1.00mL、2.00mL、5.00mL、10.00mL、15.00mL、

20.00mL 的 100μg/mL 锰标准溶液，分别置于两组 250mL 高型烧杯中，用水稀释至约 20mL，加入 15mL 硫酸溶液（1+3）、25mL 硝酸、5mL 磷酸，以下按显色操作进行。测量吸光度，减去试剂空白溶液的吸光度，以锰量为横坐标，吸光度为纵坐标，分别绘制锰的质量分数为 0.010%～0.050% 和 0.050%（大于）～0.400% 的两条校准曲线。

（4）结果计算　试样中锰的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mn}) = \frac{m_1 V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的锰量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）；

V_1——分取试液的体积（mL）。

五、银的测定

在此介绍火焰原子吸收光谱法。

（1）方法提要　试样用硝酸溶解，在低酸性溶液中，加入硫脲络合银，于原子吸收光谱仪上波长 328.1nm 处，用空气-乙炔贫燃性火焰，测量银的吸光度。

本方法适用于镁合金中银含量的测定，测定范围为 1.00%～3.00%（质量分数）。

（2）试剂

1）镁［$w(\mathrm{Ag})$≥99.9%，不含银］。

2）硝酸（1+1）。

3）硫脲溶液（50g/L）。

4）银标准储存溶液：按下述方法之一制备。

① 称取 0.2000g 金属银［$w(\mathrm{Ag})$≥99.9%］置于 500mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（1+1），加热溶解完全后，继续加热煮沸以除去氮的氧化物，冷却，移入 200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1mg 银。

② 称取 1.5748g 基准硝酸银溶于 100mL 水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1mg 银。

5）银标准溶液：50μg/mL。

6）镁基体溶液（1mg/mL）：称取 1.0000g 纯镁置于 500mL 烧杯中，盖上表面皿，加入 20mL 水，缓慢加入 10mL 硝酸溶液（1+1），待反应缓慢时，再加入 10mL 硝酸溶液（1+1），低温加热至全部溶解，用水冲洗杯壁，煮沸，取下冷却至室温，转入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

（3）仪器　原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔燃烧器和银空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

（4）分析步骤

1）试样量：称取 1g 试样，精确至 0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验。

3）试样处理及测定：将试样置于500mL烧杯中，盖上表面皿，加入20mL水，缓慢加入10mL硝酸溶液（1+1），待反应缓慢时，再加入10mL硝酸溶液（1+1），低温加热至全部溶解，用水冲洗杯壁，煮沸，取下冷却至室温，转入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

移取10.00mL试液置于100mL容量瓶中，加入4mL硝酸溶液（1+1）和2mL硫脲溶液，用水稀释至刻度，混匀。

使用空气-乙炔贫燃性火焰，于原子吸收光谱仪波长328.1nm处，以水调零，与相应的标准溶液同时测量银的吸光度，减去空白试验溶液的吸光度，从校准曲线上查出相应的银含量。

4）校准曲线的绘制：移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL、7.00mL银标准溶液，置于一组100mL容量瓶中，加入10mL镁基体溶液、4mL硝酸溶液（1+1）、2mL硫脲溶液，用水稀释至刻度，混匀。在与试液测定相同的条件下测量系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中零含量溶液的吸光度，以银的含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

或称取不同含量的同类标准物质按分析步骤操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

（5）结果计算　试样中银的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ag})=\frac{cV_2V_0\times10^{-3}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　c——自校准曲线上查得的银含量（mg/mL）；

V_2——测量时试液的体积（mL）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

六、锆的测定

1. 二甲苯酚橙分光光度法

（1）方法提要　试样用盐酸和氢氟酸分解，加入高氯酸除去氟离子，以高氯酸调整酸度，加入二甲苯酚橙与锆生成红色络合物，于分光光度计波长535nm处测量其吸光度。

本方法适用于镁及镁合金中锆含量的测定，测定范围为0.100%～1.000%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）二甲苯酚橙溶液（1g/L）：过滤，储存于棕色瓶中。

2）高氯酸（1.69g/mL）、盐酸（1.19g/mL）、氢氟酸（1.14g/mL）、盐酸（1+1）。

3）高氯酸［$c(\mathrm{HClO_4})=6.5\mathrm{mol/L}$］：移取275mL高氯酸（1.69g/mL），以水稀释至500mL，混匀。

4）苦杏仁酸溶液（150g/L）：过滤备用。

5）洗涤液：1000mL溶液中含有20mL盐酸及50g苦杏仁酸，加热溶解后，过滤

备用。

6）锆标准储存溶液。

① 配制：称取 1.77g 氧氯化锆（$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$），置于 300mL 烧杯中，加入 100mL 水及 166mL 盐酸溶液（1+1）溶解，移入 500mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 约含 1mg 锆。

② 标定：移取 50.00mL 锆标准储存溶液，置于 300mL 烧杯中，加入 30mL 盐酸（1.19g/mL），加热至沸，加入 50mL 苦杏仁酸溶液，充分搅拌，放置于 80℃ 的恒温水浴锅中保温 30min，取出冷却，用中速滤纸过滤，用洗涤液洗净烧杯，将沉淀全部转移到滤纸上，用洗涤液洗涤沉淀 6~8 次，将滤纸及沉淀物一同放入预先恒重的 30mL 带盖铂坩埚中（质量为 m_0），烘干，炭化后，放入 700℃ 马弗炉中灰化 20min，取出再放入 1000℃ 高温炉中灼烧 2~3h，取出，置于干燥器中冷却，称量。重复灼烧至恒量（质量为 m_1）。

锆标准储存液中锆的质量浓度的计算公式为

$$\rho(\mathrm{Zr}) = \frac{0.7403 \times (m_1 - m_0)}{V}$$

式中 ρ（Zr）——锆的质量浓度（mg/mL）；

0.7403——二氧化锆换算为锆的系数；

m_1——灼烧后铂坩埚加沉淀的质量（mg）；

m_0——预先恒重的铂坩埚质量（mg）；

V——移取的锆标准储存溶液的体积（mL）。

7）锆标准溶液：根据标定结果移取适量锆标准储存溶液置于 500mL 容量瓶中，加入 80mL 盐酸，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 40μg 锆。

（3）分析步骤

1）试样量：锆含量为 0.100%~0.500% 时称取 0.50g 试样，锆含量为 0.500%（大于）~1.000% 时称取 0.25g 试样，精确至 0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验。

3）试样溶液的制备：将试样置于 250mL 锥形瓶中，盖上表面皿，缓慢加入 10mL 盐酸溶液（1+1），再加入 1 滴氢氟酸，加热至试样完全溶解。加入 20mL 高氯酸，加热蒸发至白色浓烟聚集在瓶口部，继续冒烟 3min，取下冷却。加入约 50mL 水使盐类完全溶解，冷却，移入 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

移取 5.00mL 溶液，置于 100mL 容量瓶中，加入 10.0mL 高氯酸［$c(HClO_4)$ = 6.5mol/L］，混匀，加入 5.0mL 二甲苯酚橙溶液，以水稀释至刻度，混匀。

4）测量：将部分溶液移入 1cm 吸收皿中，以随同试样的空白试验溶液为参比，于分光光度计波长 535nm 处测量其吸光度，从校准曲线上查得相应的锆量。

5）校准曲线的绘制：移取 0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL 锆标准溶液置于一组 100mL 容量瓶中，加入 10.0mL 高氯酸［$c(HClO_4)$ = 6.5mol/L］，混匀，加入 5.0mL 二甲苯酚橙溶液，以水稀释至刻度，混匀，测量吸光度，绘制校准

曲线。

（4）结果计算 试样中锆的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Zr})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中 m_1——自校准曲线上查得的锆量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）；

2. EDTA 滴定法

（1）方法提要 试样用盐酸溶解（测定全锆时，加氢氟酸助溶），在 0.5～1.5mol/L 的盐酸介质中，以二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至试液由紫红色变为黄色即为终点。

本方法适用于不含钍元素的镁合金中锆含量的测定，测定范围为 0.20%～1.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）氯化亚锡溶液（100g/L）：称取 10g 氯化亚锡，加入 15mL 盐酸，加热溶解后，冷却，以水稀释至 100mL，用时现配。

2）二甲酚橙指示剂溶液（2g/L）。

3）三氯化铝（$AlCl_3 \cdot 6H_2O$）溶液（200g/L）。

4）锆标准溶液（1mg/mL）。

5）EDTA 标准溶液［$c(C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O) \approx 0.01$mol/L］：称取 3.72g EDTA 二钠置于 400mL 烧杯中，加入 200mL 水，溶解后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

用锆标准溶液或镁合金标准物质（其锆含量与试样的锆含量接近）在分析条件下标定，计算出 EDTA 标准溶液对锆的滴定度 T（mg/mL）。

（3）分析步骤

1）试样量：称取 1.0000g 试样，精确至 0.0001g。

2）试样溶液的制备

① 化合锆的测定：将试样置于 300mL 锥形瓶中，分数次缓慢加入 20mL 盐酸溶液（1+1），待剧烈反应后，加热至试样完全溶解，并煮沸 5min，加入 80mL 水煮沸，立即滴加 2 滴氯化亚锡溶液，摇匀，再加入 1 滴或 2 滴二甲酚橙指示剂溶液，在不断摇动下立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色突变为黄色即为终点。

② 总锆量的测定：将试样置于 300mL 锥形瓶中，分数次缓慢加入 20mL 盐酸溶液（1+1），待剧烈反应后，滴加 1 滴或 2 滴氢氟酸，加热至试样完全溶解，加入 60mL 水、20mL 三氯化铝溶液，加热至沸，立即滴加 2 滴氯化亚锡溶液，摇匀，再加入 1 滴或 2 滴二甲酚橙指示剂溶液，在不断摇动下立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色突变为黄色即为终点。

（4）结果计算　试样中锆的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Zr})=\frac{TV}{m}\times 100\%$$

式中　T——EDTA 标准溶液对锆的滴定度（mg/mL）；

V——滴定试样时所消耗的 EDTA 标准溶液的体积（mL）；

m——试样的质量（mg）。

3. 槲皮素光度法

（1）方法提要　试样用稀盐酸溶解，在含有乙醇的盐酸溶液中，锆与槲皮素生成黄色络合物，于分光光度计 430nm 波长处测量其吸光度。

铜与铁的影响分别采用硫脲及抗坏血酸消除。锡对测定有影响，但一般镁合金中不含锡或含量甚微，可不予考虑。

本方法适用于镁合金中锆含量的测定，测定范围为 0.025%～0.30%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）抗坏血酸溶液（10g/L）：用时现配。

2）硫脲溶液（5g/L）。

3）槲皮素乙醇溶液（0.5g/L）：称取 0.25g 槲皮素溶于 200mL 乙醇中，过滤后用乙醇稀释至 500mL，摇匀。

4）锆标准储存溶液约 1mg/mL，标定后稀释配制 0.005mg/mL 锆标准溶液。

5）纯镁（质量分数为 99.99%）。

（3）分析步骤

1）试样量：称取 0.5g 试样，精确至 0.0001g。

2）试样溶液的制备：将试样置于 200mL 烧杯中，加入 10mL 水，再分次加入 5mL 盐酸溶解，待剧烈反应后，加热至沸并继续煮沸 5min，取下冷却，加入 5mL 盐酸溶液（1+1），用慢速滤纸过滤于 250mL 容量瓶中，用温水洗净滤纸及烧杯，加入 40mL 盐酸溶液（1+1），用水稀释至刻度，混匀。

分取 5.00mL 上述溶液置于 50mL 容量瓶中，加入 8mL 盐酸溶液（1+1）、5mL 抗坏血酸溶液、3mL 硫脲溶液、10mL 乙醇，每加一种试剂均需摇匀，最后准确加入 5.00mL 槲皮素乙醇溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

3）测量：放置 20min 后，用绘制校准曲线时，不加锆标准溶液的一份作为参比液，用 3cm 吸收皿，于分光光度计上 430nm 波长处测量其吸光度，从校准曲线上查得相应的锆量。

注意：显色液放置 20min 后，在 2～3h 内是稳定的。氟离子、硫酸根、过氧化氢和大量的硝酸根均能降低显色液的吸光度，应避免混入。

4）校准曲线的绘制：称取 0.2000g 纯镁置于 250mL 烧杯中，加 20mL 水，再分数次加入 25mL 盐酸溶液（1+1）溶解，待剧烈反应后，加热至完全溶解，取下冷却，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

分取 5.00mL 上述镁底液 8 份，分别置于 50mL 容量瓶中，依次加入 0mL、

0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL 锆标准溶液，各加入 8mL 盐酸溶液（1+1），按试样溶液显色并测量吸光度，绘制校准曲线。

注意：当分析的试样含铝时，应向用纯镁制备的校准曲线底液中加入相应量的铝。

（4）结果计算　试样中锆的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Zr})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的锆量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

七、稀土总量的测定

在此介绍重量法。

（1）方法提要　试样用盐酸溶解，用氨水沉淀锆，在氨介质中用癸二酸初步沉淀稀土元素，溶解两种沉淀物，以稀土草酸盐的形式再沉淀，灼烧稀土元素的氧化物并称量。

本方法适用于不含钍元素的镁合金中稀土总量的测定，测定范围为 0.20%～20.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）氯化铵。

2）盐酸（1.19g/mL）、过氧化氢（1.10g/mL）、氨水（1+1）、氨水（1+4）、氨水（1+49）。

3）硝酸-过氧化氢溶液：在 150mL 水中加入 30mL 硝酸（1.40g/mL）、30mL 过氧化氢，混匀。

4）草酸饱和溶液：称取 150g 草酸溶于 1000mL 热水中，待冷却后过滤。

5）草酸洗涤液：移取 70mL 草酸饱和溶液，用水稀释至 500mL。

6）癸二酸溶液（50g/L）：称取 50g 癸二酸溶于 400mL 氨水（0.90g/mL）中，加 300mL 水，过滤，用水稀释至 1000mL，混匀，储于聚乙烯瓶中。

7）溴酚蓝溶液（4g/L）：称取 0.4g 溴酚蓝放入研钵中，加入 8.25mL 氢氧化钠溶液（5g/L），研磨直到完全溶解，用水稀释至 100mL，混匀。

（3）分析步骤

1）试样量：按表 3-48 称取试样，精确至 0.0001g。

表 3-48　称样量

稀土的质量分数（%）	试样质量/g	盐酸体积/mL
0.20～2.00	3.0	25.5
>2.00～5.00	2.0	17.0
>5.00～10.00	1.0	8.5
>10.00～20.00	0.5	5.0

2）测定：将试样放入 400mL 烧杯中，加入 75mL 水，盖上表面皿，分数次加入盐酸，待反应停止后，加热煮沸几分钟，若仍有残渣，则可用中速滤纸过滤，

用热水洗烧杯和沉淀4次或5次，弃去沉淀，将滤液稀释或蒸发至体积约100mL，冷却。

注意：在分析含银的镁合金时，过滤前先用少量纤维纸浆铺在滤纸上。

往溶液中加入3滴溴酚蓝指示剂，用氨水（1+4）调整溶液恰变蓝色，在电炉上加热至沸，取下烧杯，放置5min，并不时搅拌，用快速滤纸过滤，并用沸水充分洗涤沉淀，使滤液体积不大于250mL，此溶液为滤液A，保留此溶液。用10mL煮沸的硝酸-过氧化氢溶液分数次将滤纸上的沉淀溶解于原烧杯中，用热水洗涤滤纸5次或6次，把体积蒸发到大约25mL，此溶液为滤液B，保留此溶液。

向滤液A中加入10g氯化铵，先用氨水（1+1），再用氨水（1+4），在pH计上调整溶液的pH值为8.5，再过量10mL氨水溶液（1+4）。在电炉上加热到900℃，取下，边搅拌边加入20mL癸二酸溶液，放置15min，其间不时搅拌，用中速滤纸过滤，用氨水洗涤液（1+49）充分洗涤，有锌存在时再用20mL氨水（1+1）洗一次沉淀。把带有沉淀的滤纸放入预先在950℃灼烧并恒重的瓷坩埚里，于500℃以下灰化后，在750~800℃高温炉中灼烧30min，取出冷却。

将坩埚内的氧化物用水洗到盛有滤液B的烧杯中，加热溶液，滴加数滴过氧化氢使稀土氧化物溶解，取下烧杯，用水冲洗杯壁，并稀释到125mL，边搅拌边慢慢加入25mL饱和草酸溶液，把烧杯置于沸水浴中30min，取出在室温下放置12 h（或静置过夜）。

用慢速滤纸过滤稀土草酸盐沉淀，用草酸洗涤液充分洗涤沉淀，把沉淀和滤纸放入原坩埚中，在500℃以下灰化完全后，移入950℃高温炉中灼烧约60min。取出，放入干燥器（用新活性氧化铝作干燥剂）中冷却，称量。重复灼烧至恒重。

（4）结果计算　试样中稀土元素的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{RE})=\frac{0.832\times m_1}{m_0}\times 100\%$$

式中　0.832——稀土元素与其氧化物的换算系数；

m_1——稀土氧化物的质量（g）；

m_0——试样的质量（g）。

注意：单个稀土的氧化物换算成稀土元素时的系数，La为0.8527，Ce为0.8141，Pr为0.8277，Nd为0.853。当单个稀土元素的比例有变化时，混合稀土的换算系数稍有改变。

八、铈的测定

在此介绍三溴偶氮胂光度法。

（1）方法提要　试样用盐酸溶解，在草酸存在的情况下，铈与三溴偶氮胂显色，于分光光度计上632nm波长处测量吸光度。

本方法适用于测定镁合金中铈的含量，测定范围为0.10%~0.50%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）草酸溶液（80g/L）。

2）盐酸草酸混合酸：于600mL盐酸溶液（1+1）中加入100mL草酸溶液，混匀。

3）三溴偶氮胂溶液（0.85g/L）：称取0.425g三溴偶氮胂置于400mL烧杯中，加入250mL无水乙醇，搅拌，使其完全溶解后，移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

4）铈标准储存溶液（1.00mg/mL）：称取0.6142g光谱纯二氧化铈（预先在850℃灼烧1h并在干燥器中冷却至室温），置于300mL烧杯中，加入5mL高氯酸、5mL过氧化氢，加热至完全溶解，蒸发至近干，取下冷却，加入50mL盐酸溶液（1+1）和5~7滴过氧化氢，加热使盐类完全溶解，煮沸分解过量的过氧化氢（若有浑浊，则滴加1滴或2滴氢氟酸），取下冷却，移入500mL容量瓶中，补加35mL盐酸溶液（1+1），用水稀释至刻度，摇匀。

5）铈标准溶液：2μg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：称取0.5g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备：将试样置于300mL烧杯中，加入20mL水，缓慢加入15mL盐酸溶液（1+1），待剧烈反应停止后，加热至试样完全溶解，取下冷却（若有不溶物，则可过滤除去），移入500mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

移取5.00mL试液置于50mL容量瓶中，加入5mL盐酸草酸混合酸和3.00mL三溴偶氮胂溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

3）测量：将部分显色溶液移入1cm吸收皿中，以空白试验溶液为参比液，于分光光度计上632nm波长处测量其吸光度，从校准曲线上查得相应的铈量。

4）校准曲线的绘制：移取0mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL、12.50mL的2μg/mL铈标准溶液分别置于一组50mL容量瓶中，按试样溶液显色。将部分溶液移入1cm吸收皿中，以不加铈标准溶液的一份为参比液，测量其吸光度，并绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中铈的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ce})=\frac{m_1}{m}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的铈量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

九、铁的测定

在此介绍邻二氮杂菲分光光度法。

（1）方法提要　试样以盐酸溶解，用盐酸羟胺还原铁，在pH=3.5~4.5的乙酸盐缓冲介质中，二价铁离子与邻二氮杂菲显色，于分光光度计波长510nm处测量其吸光度。

锌的干扰通过加入过量的邻二氮杂菲消除；锆的影响通过延长显色时间消除。

本方法适用于镁及镁合金中铁含量的测定，测定范围为0.0010%~1.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸羟胺（10g/L）。

2）氢氟酸（1.14g/mL）、盐酸（1+1）。

3）乙酸-乙酸钠缓冲溶液：称取272g乙酸钠（$CH_3COONa \cdot 3H_2O$），用500mL水溶解，过滤后，加入240mL乙酸（1.05g/mL），以水稀释至1000mL，混匀。

4）邻二氮杂菲溶液（10g/L）。

5）铁标准储存溶液：按下述方法之一制备。

① 称取1.7556g硫酸亚铁胺［$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$］（基准物质）置于100mL烧杯中，加入少量水和20mL盐酸溶液（1+1）溶解，将溶液移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含250μg铁。

② 称取0.3575g预先在600℃下灼烧过的纯三氧化二铁［$w(Fe_2O_3) \geq 99.9\%$］置于100mL烧杯中，加入30mL盐酸溶液（1+1），加热至完全溶解，冷却，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含250μg铁。

6）铁标准溶液：25μg/mL和5μg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：称取1.0g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备：将试样置于200mL聚乙烯烧杯中，盖上表面皿，加入5mL水，分数次加入总量为20mL的盐酸溶液（1+1），待剧烈反应停止后，加热至完全溶解。在水浴上蒸发至糊状（试液量约为10mL，空白试验时约为0.5mL），取下，冷却。

注意：含锆的镁合金试样，若有不溶性残渣，则加1滴氢氟酸溶解。

将溶液按表3-49移入容量瓶中（浑浊时需过滤），以水稀释至刻度，混匀，根据试样中铁含量的不同分别进行下述操作：

① 铁的质量分数为0.001%～0.01%时，将试液全部移入100mL容量瓶中，以水稀释至约50mL，混匀。

② 铁的质量分数为0.01%（大于）～1.00%时，按表3-49移取部分溶液置于100mL容量瓶中，以水稀释至约50mL，混匀。

表3-49 移取试液体积

铁的质量分数（%）	试液总体积/mL	移取试液体积/mL	吸收皿厚度/cm
0.0010～0.005	100	全部	5
>0.005～0.010	100	全部	3
>0.010～0.100	100	25.00	1
>0.100～0.500	200	10.00	1
>0.500～1.00	200	5.00	1

加入4mL盐酸羟胺溶液、15mL缓冲溶液和10mL邻二氮杂菲溶液，以水稀释至刻度，混匀，放置1h。

3）测量：将部分显色溶液移入相应的吸收皿中，以空白试验的溶液为参比，于分光光度计波长510nm处测量其吸光度，从校准曲线上查出相应的铁含量。

4）校准曲线的绘制

① 铁的质量分数为0.001%~0.005%时，移取0mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL的5μg/mL铁标准溶液，分别置于一组100mL容量瓶中，以水稀释至约50mL，按试样溶液进行显色。

② 铁的质量分数为0.005%（大于）~0.010%时，移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL的25μg/mL铁标准溶液，分别置于一组100mL容量瓶中，以水稀释至约50mL，按试样溶液进行显色。

③ 铁的质量分数为0.010%（大于）~1.00%时，移取0mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、9.00mL、11.00mL的25μg/mL铁标准溶液，分别置于一组100mL容量瓶中，以水稀释至约50mL，按试样溶液进行显色。

将部分溶液移入相应的吸收皿中，以试剂空白溶液为参比，于分光光度计波长510nm处测量其吸光度。以铁含量为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算：试样中铁的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Fe})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中 m_1——自校准曲线上查得的铁量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

十、硅的测定

在此介绍钼蓝分光光度法。

（1）方法提要　试样用溴水-硫酸溶解，用氟化钾络合硅。在pH=1.0~1.5时，硅与钼酸铵形成硅钼黄杂多酸，在酒石酸存在下的高酸度硫酸介质中用抗坏血酸还原为硅钼蓝，于分光光度计波长810nm处测量其吸光度。

本方法适用于镁及镁合金中硅含量的测定，测定范围为0.0020%~1.50%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）溴水（饱和溶液）。

2）镁［$w(\mathrm{Mg})\geqslant 99.9\%$，不含硅］。

3）盐酸（1+1）、硫酸（2+5）、氨水（1+1）（高纯）。

4）氟化钾溶液（50g/L）。

5）硼酸饱和溶液。

6）钼酸铵溶液（100g/L）。

7）酒石酸溶液（200g/L）。

8）抗坏血酸溶液（20g/L）：用时配制。

9）硅标准储存溶液：称取0.2140g二氧化硅（预先在1000℃灼烧1h并在干燥器中冷却至室温），于铂坩埚中加入5g无水碳酸钠，搅匀，上面再覆盖1g无水碳酸钠，在950℃熔融至透明，冷却；用热水浸出，加热至溶液透明，冷却；移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，储于塑料瓶中。此溶液1mL含100μg硅。

10）硅标准溶液：移取50.00mL硅标准储存溶液置于500mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，储于塑料瓶中。此溶液1mL含10μg硅。

11）对硝基苯酚溶液（1g/L）。

（3）分析步骤

1）试样量：按表3-50称取试样，精确至0.0001g。

表3-50 称样量

硅的质量分数（%）	试样质量/g	加入硫酸体积/mL	定容体积/mL	分取体积/mL
0.0020～0.0080	0.5	5.0	100	—
>0.0080～0.040	0.2	2.4	100	—
>0.040～0.20	0.2	2.4	100	20.00
>0.20～0.80	0.1	2.4	100	10.00
>0.80～1.50	0.1	2.4	250	10.00

2）试样溶液的制备：将试样置于200mL聚四氟乙烯烧杯中，盖上表面皿，加入15mL溴水饱和溶液，边冷却边按表3-50慢慢加入硫酸溶液（2+5）。如果在溶样过程中溴的橙色消失或有残渣析出，则应补加溴水，待试样完全溶解后，煮沸溶液，至过量溴被除去。用水稀释溶液至约40mL，冷却，加入1mL氟化钾溶液，用塑料棒搅匀，在60～70℃放置15～20min，然后加入10mL硼酸饱和溶液，混匀，冷却。

硅质量分数小于0.040%时，将试液移入100mL容量瓶中，以水稀释至约60mL。硅质量分数大于0.040%时，按表3-50将试液移入容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，分取相应体积的试液置于100mL容量瓶中，以水稀释至约60mL。

加一滴对硝基苯酚溶液，用氨水（1+1）将溶液调至亮黄色，再用盐酸溶液（1+1）调至无色并过量1mL。加入5mL钼酸铵溶液，混匀，放置10min。加入5mL酒石酸溶液、10mL硫酸溶液（2+5）和5mL抗坏血酸溶液，以水稀释至刻度，混匀，放置15min。

3）测量：将部分显色溶液移入1～2cm吸收皿中，以随同试样的空白试验溶液为参比，于分光光度计波长810nm处测量其吸光度，从校准曲线上查出相应的硅量。

4）校准曲线的绘制：移取0mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL硅标准溶液，分别置于一组100mL容量瓶中，加入与试液相当量的镁空白溶液，以水稀释至约60mL，混匀，按试样溶液处理，移入相应的吸收皿中，以试剂空白溶液为参比，于分光光度计波长810nm处测量其吸光度。以硅含量为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中硅的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Si})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的硅量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）；

V_1——分取试液的体积（mL）。

十一、铍的测定

在此介绍依莱铬氰蓝R分光光度法。

（1）方法提要　试样以盐酸溶解，以乙二胺四乙酸二钠和酒石酸钠为掩蔽剂，在pH=9.6的溶液中，铍与依莱铬氰蓝R、溴化十六烷基三甲基胺形成三元络合物，于分光光度计波长558nm处测量其吸光度。

本方法适用于镁及镁合金中铍含量的测定，测定范围为0.0002%～0.0200%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）氢氟酸（1.14g/mL）、过氧化氢（1.10g/mL）、盐酸（1+1）、氨水（1+1）。

2）乙二胺四乙酸二钠（EDTA二钠）溶液（100g/L）。

3）酒石酸钠溶液（100g/L）。

4）依莱铬氰蓝R（简称SCR，分子式为 $C_{23}H_{15}O_9SNa_3$）溶液（2g/L）：称取0.500g依莱铬氰蓝R置于烧杯中，加入4mL硝酸溶液（1+1），搅匀，加水使之完全溶解，过滤于250mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

5）溴化十六烷基三甲基胺（CTMAB）溶液（3g/L）：称取0.75g CTMAB溶解于约200mL温水中，冷却，加入10mL无水乙醇，过滤于250mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

6）氨水-硝酸铵缓冲溶液（pH=9.6）：称取45g硝酸铵溶解于约400mL水中，加入65mL氨水（0.90g/mL），混匀，在pH计上用氨水（1+1）或硝酸溶液（1+1）调节至pH=9.6，移入500mL容量瓶中。

7）镁溶液（10g/L）：称取2.500g金属镁［$w(\mathrm{Mg})\geqslant99.9\%$，不含铍］置于500mL烧杯中，盖上表面皿，分数次加入总量为75mL的盐酸溶液（1+1），待剧烈反应停止后，缓慢加热至完全溶解，冷却，移入250mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

8）铍标准储存溶液：按以下方法配制、标定。

① 配制：称取0.500g硫酸铍（$BeSO_4\cdot4H_2O$）溶解于约50mL水中，过滤于250mL容量瓶中，加入85mL盐酸溶液（1+1），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL约含100μg铍。

② 标定：移取50.00mL铍标准储存溶液置于250mL烧杯中，加30mL水，加热煮沸，取下，加4mL EDTA溶液、3滴麝香草酚蓝乙醇溶液（1g/L），滴加氨水（1+1）

至溶液呈明显的蓝色并过量5滴，加热至微沸，在近沸下保温30min，取下，放置12h以上，用中速定量滤纸过滤，以氨水（5+95）洗涤烧杯5次或6次，洗涤沉淀7次或8次，将沉淀连同滤纸移入已恒量的瓷坩埚中，干燥，灰化，于1000℃灼烧45min，取出，稍冷，置于干燥器中冷却至室温后称量，重复灼烧至恒重。

铍标准储存溶液的质量浓度的计算公式为

$$\rho(\mathrm{Be})=\frac{0.3603\times m}{V}$$

式中 $\rho(\mathrm{Be})$——铍标准储存溶液的质量浓度（μg/mL）；

0.3603——氧化铍换算为铍的因数；

m——灼烧后沉淀的质量（μg）；

V——移取铍标准储存溶液的体积（mL）。

9）铍标准溶液：0.2μg/mL 和0.5μg/mL 。

10）对硝基苯酚溶液（2g/L）。

（3）分析步骤

1）试样量：按表3-51称取试样，精确至0.0001g。

表3-51 称样量

铍的质量分数（%）	试样质量（%）	试液总体积	移取试液的体积	显色体积	EDTA体积	空白补加镁溶液的体积	试液补加镁溶液的体积	吸收皿厚度/cm
		mL						
0.0002~0.0010	1.0	100	10.00	100	25	10.0	—	5
>0.0010~0.0025	1.0	250	10.00	100	25	10.0	6.0	5
>0.0025~0.0050	1.0	250	5.00	100	25	10.0	8.0	5
>0.0050~0.0200	0.5	250	10.00	50	6	2.0	—	1

2）试样溶液的制备：将试样置于250mL烧杯中，盖上表面皿，分数次加入总量为25mL的盐酸溶液（1+1），待剧烈反应停止后，加入1滴过氧化氢，加热使试样完全溶解，取下，冷却。对于含锆的镁合金，加入2滴氢氟酸，加热使试样完全溶解。将溶液按表3-51移入容量瓶中（若浑浊，则需过滤），以水稀释至刻度，混匀。按表3-51分取试液置于相应的容量瓶中，并补加镁溶液。

加入2mL酒石酸钠溶液，按表3-51加入EDTA溶液和1滴对硝基苯酚溶液，用氨水（1+1）调节至溶液呈浅黄色并过量1.5mL，加入4mL氨水-硝酸铵缓冲溶液和4mL CTMAB溶液，缓慢混匀，放置5min。在不断摇动下加入5mL SCR溶液，混匀，放置5min，以水稀释至刻度，混匀，放置10min。

3）测量：将部分显色溶液移入表3-51规定的吸收皿中，以随同试样的空白试验溶液为参比，于分光光度计波长558nm处测量其吸光度，从校准曲线上查出相应的铍量。

4）校准曲线的绘制

① 铍的质量分数为 0.0002% ~ 0.0050% 时，移取 0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 的 0.2μg/mL 铍标准溶液置于一组 100mL 容量瓶中，加入 10.0mL 镁溶液，以下按试样溶液进行显色。

② 铍的质量分数为 0.0050%（大于）~ 0.0200% 时，移取 0mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 的 0.5μg/mL 铍标准溶液于一组 50mL 容量瓶中，加入 2.0mL 镁溶液，以下按试样溶液进行显色。

③ 移入相应的吸收皿中，以试剂空白溶液为参比，于分光光度计波长 558nm 处测量其吸光度。以铍量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中铍的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Be})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的铍量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）；

V_1——分取试液的体积（mL）。

十二、铜的测定

1. *新亚铜灵分光光度法*

（1）方法提要　试样用盐酸、过氧化氢溶解，用柠檬酸钠掩蔽 Fe（Ⅲ），加入盐酸羟胺将铜（Ⅱ）还原至铜（Ⅰ），调节溶液酸度至 pH = 5，铜与新亚铜灵（2,9-二甲基-1,10-二氮杂菲）生成的黄色络合物，以三氯甲烷萃取，于分光光度计波长 460nm 处测量其吸光度。

本方法适用于镁及镁合金中铜含量的测定，测定范围为 0.00030% ~ 0.200%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）三氯甲烷。

2）过氧化氢（1.10g/mL）：优级纯。

3）盐酸（1 + 1）：优级纯。

4）氨水（1 + 1）：优级纯。

5）盐酸羟胺溶液（100g/L）：用时现配。

6）柠檬酸钠溶液（300g/L）。

7）新亚铜灵（2,9-二甲基-1，10-二氮杂菲）乙醇溶液（1g/L）。

8）铜标准储存溶液：称取 1.0000g 铜［$w(\mathrm{Cu})\geq99.9\%$］置于 150mL 烧杯中，用 15mL 硝酸（1.40g/mL）溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却，移入 1000mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1mg 铜。

9）铜标准溶液：100μg/mL、10μg/mL 和 1μg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：按表 3-52 称取试样，精确至 0.0001g。

表 3-52　称样量

铜的质量分数（%）	试样质量/g	盐酸体积/mL	分取试液的体积/mL	吸收皿厚度/cm
0.00030 ~ 0.001	1	30.0	全部	3
>0.001 ~ 0.010	0.5	15.0	全部	1
>0.010 ~ 0.050	0.1	15.0	全部	1
>0.050 ~ 0.200	0.1	15.0	10.00	1

2）试样溶液的制备：将试样置于 200mL 烧杯中，按表 3-52 缓慢加入盐酸溶液（1+1），滴加 3 ~ 5 滴过氧化氢，缓缓加热至试样完全溶解，煮沸除去过量的过氧化氢，蒸至约 5mL，冷却。将试液置于 125mL 分液漏斗中，用水稀释至约 30mL。铜的质量分数大于 0.05% 时，将试液移入 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，按表 3-52 分取 10.00mL 试液置于 125mL 分液漏斗中。

向分液漏斗中加入 15mL 柠檬酸钠溶液、5mL 盐酸羟胺溶液，用氨水（1+1）调节溶液酸度至 pH=5，按表 3-53 加入新亚铜灵溶液（每加入一种试剂，均需混匀）。加入 10.00mL 三氯甲烷，振荡 2min，静置分层后，将有机相用滤纸过滤于干燥的 10mL 比色管中。

表 3-53　新亚铜灵的加入量

铜的质量分数（%）	锌的质量分数（%）	新亚铜灵体积/mL
0.00030 ~ 0.001	—	5.0
>0.001 ~ 0.010	≤4.0	20.0
>0.010 ~ 0.050	≤7.0	5.0
>0.050 ~ 0.200	≤7.0	5.0

3）测量：将部分显色溶液按表 3-52 移入干燥的吸收皿中，以随同试样的空白试验溶液为参比，于分光光度计波长 460nm 处测量其吸光度，从校准曲线上查得相应的铜量。

4）校准曲线的绘制：移取 0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 的 10μg/mL 铜标准溶液（铜的质量分数小于 0.001% 时，移取 0mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 的 1μg/mL 铜标准溶液），分别置于一组 125mL 分液漏斗中，用水稀释至约 30mL，按试样溶液显色。

将部分溶液移入 1cm 干燥的吸收皿中（铜的质量分数小于 0.001% 时，移入 3cm 吸收皿中），以试剂空白溶液为参比，于分光光度计波长 460nm 处测量其吸光度。以铜量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中铜的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cu}) = \frac{m_1 V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的铜量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

2. BCO 分光光度法

（1）方法提要　试样以稀硝酸溶解，在 pH = 8.7 ~ 9.3 的氨性溶液中，铜与 BCO（双环己酮草酰二腙）生成稳定的蓝色络合物，于分光光度计上 590nm 波长处测量吸光度。

本方法适用于镁合金中铜含量的测定，测定范围为 0.05% ~ 1.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）柠檬酸铵溶液：500g/L。

2）中性红指示剂乙醇溶液：0.5g/L。

3）缓冲溶液（pH = 9.2）：称取 54g 氯化铵溶解于水中，加入 63mL 氨水，用水稀释至 1000mL，摇匀。

4）BCO 溶液（1g/L）：称取 1g BCO 试剂置于 400mL 烧杯中，加入 100mL 乙醇及 100mL 热水，搅拌溶解后，冷却，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5）铜标准溶液：0.10mg/mL 和 0.01mg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：按表 3-54 取试样，精确至 0.0001g。

表 3-54　取样量

铜含量（质量分数，%）	试样量/g	分取体积/mL
0.05 ~ 0.10	0.5000	10.00
> 0.10 ~ 0.20	0.2500	10.00
> 0.20 ~ 0.50	0.1000	10.00
> 0.50 ~ 1.00	0.1000	5.00

2）空白试验：随同试样做空白试验。

3）试样溶液的制备：将试样置于 250mL 烧杯中，加入 25 ~ 40mL 硝酸溶液（1 + 3），加热至试样完全溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却，移入（若浑浊，则过滤）100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

按表 3-54 移取上述溶液置于 50mL 容量瓶中，加入 5mL 柠檬酸铵溶液和 2 滴中性红指示剂乙醇溶液，用氨水（1 + 1）中和至溶液由红色变成黄色，再过量 8 滴，加 5mL 缓冲溶液，摇匀，加入 10mL BCO 溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置 10min。

4）测量：以空白试验溶液为参比液，用 3cm 吸收皿，于分光光度计上 590nm 波长处测定吸光度，从校准曲线上查得相应的铜量。

注意：显色温度控制在 20 ~ 30℃ 为宜。当温度高于 30℃ 时，显色虽快，但稳定时间短，低于 20℃ 时则显色较慢。镍的质量分数大于 3% 时对测定有干扰，但加大 BCO

的用量（至20mL）便可消除其影响。

5）校准曲线的绘制：于一组50mL容量瓶中，分别加入0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL的0.01mg/mL铜标准溶液，加入5mL柠檬酸铵溶液和2滴中性红指示剂乙醇溶液，按试样溶液显色。以不加铜标准溶液的一份为参比液测定其吸光度，并绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中铜的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cu}) = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的铜量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

十三、铅的测定

在此介绍火焰原子吸收光谱法。

（1）方法提要　试样用盐酸溶解，以氢氧化铁作载体，共沉淀分离富集铅。在盐酸介质中，以空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长283.3nm处，测量铅的吸光度。

本方法适用于镁及镁合金中铅含量的测定，测定范围为0.0010%~0.010%。

（2）主要试剂

1）盐酸（1+1）：优级纯。

2）氨水（1+1）：优级纯。

3）铁溶液（1mg/mL）：称取0.484g氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$），加入5mL盐酸溶液（1+1），以水溶解并稀释至100mL。

4）酚酞乙醇溶液（1g/L）。

5）氨-氯化铵缓冲溶液（pH=9）：称取135g氯化铵，以500mL水溶解，加入48mL氨水（1+1），以水稀释至1000mL。

6）氨-氯化铵洗液：将10mL氨-氯化铵缓冲溶液（pH=9），以水稀释至500mL。

7）铅标准储存溶液：称取1.0000g金属铅［$w(\mathrm{Pb}) \geqslant 99.9\%$］，置于400mL烧杯中，加入30mL硝酸溶液（1+2），溶解后，加热除去氮的氧化物，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水定容，混匀。此溶液1mL含1mg铅。

8）铅标准溶液：100μg/mL。

（3）仪器　原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔燃烧器和铅空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

（4）分析步骤

1）试样量：根据试样中的铅含量，按表3-55称取试样，精确至0.0001g。

表3-55　取样量

铅的质量分数（%）	试样质量/g	盐酸溶液（1+1）体积/mL
0.0010~0.0050	2.5	35
>0.0050~0.010	2.0	30

2）试样的处理：将试样置于200mL烧杯中，加入约5mL水，按表3-55分数次加入盐酸溶液（1+1），剧烈反应后，加热使试样完全溶解，冷却。

加入4mL铁溶液，用水稀释至约50mL，加入4滴酚酞乙醇溶液，在搅拌下加入氨水（1+1）至溶液呈紫红色，再过量1mL，加入10mL氨-氯化铵缓冲溶液，放置2h，用中速定量滤纸过滤，以氨-氯化铵洗液洗涤沉淀4次。用5mL热盐酸溶液（1+1）分数次完全溶解沉淀，将溶液盛于25mL容量瓶中，以水定容。

3）测量：在原子吸收光谱仪上，以空气-乙炔火焰，用铅空心阴极灯，以水调零，于波长283.3nm处测量铅的吸光度，减去空白试验溶液的吸光度，从校准曲线上查取并计算铅的质量浓度。

4）校准曲线的绘制：移取0mL、0.25mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL的100μg/mL铅标准溶液，分别置于6个25mL容量瓶中，加入5mL盐酸溶液（1+1），用水定容，测量吸光度。每一溶液的吸光度减去零含量溶液的吸光度为净吸光度，以净吸光度为纵坐标，铅含量为横坐标，绘制校准曲线。

或称取不同含量的同类标准物质按分析步骤操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

（5）结果计算　试样中铅的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Pb})=\frac{\rho V\times10^{-6}}{m_0}\times100\%$$

式中　ρ——自校准曲线上查得的铅的质量浓度（μg/mL）；

V——试液总体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

十四、镍的测定

在此介绍丁二酮肟分光光度法。

（1）方法提要　试样用盐酸和硝酸溶解。以盐酸羟胺、柠檬酸和硫脲为掩蔽剂。用三氯甲烷萃取镍与丁二酮肟生成的络合物。然后用稀盐酸反萃取，使镍进入水相。用溴水氧化并在氨性溶液中加入丁二酮肟显色。于分光光度计波长445nm处测量其吸光度。

本方法适用于镁合金中镍含量的测定。测定范围为0.0002%~0.050%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）三氯甲烷。

2）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、氨水（0.90g/mL）、盐酸（1+19）、氨水（1+19）。

3）柠檬酸溶液（300g/L）。

4）盐酸羟胺溶液（100g/L）。

5）硫脲溶液（100g/L）。

6）溴水饱和溶液。

7）丁二酮肟乙醇溶液（10g/L）。

8）镍标准储存溶液：称取 1.000g 金属镍［w(Ni)≥99.9%］，置于 300mL 烧杯中，盖上表面皿，加入 10mL 水和 10mL 硝酸（1.42g/mL），加热至完全溶解。加入 10mL 盐酸（1.19g/mL）小心蒸干，再用 10mL 盐酸（1.19g/mL）重复蒸干一次，用水溶解盐类，加热使盐类完全溶解，移入 1000mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1mg 镍。

8）镍标准溶液：0.08mg/mL 和 0.004mg/mL。

9）溴百里酚蓝溶液（1g/L）：称取 0.100g 溴百里酚蓝溶于 5mL 乙醇中，移入 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

（3）分析步骤

1）试样量：称取 1.0g 试样，精确至 0.0001g。

2）试样溶液的制备：将试样置于 250mL 烧杯中，盖上表面皿，加入 50mL 水，缓慢地加入 7.5mL 盐酸（1.19g/mL）和 2mL 硝酸（1.42g/mL），待剧烈反应停止后，加热使试样完全溶解，继续煮沸 2～3min，取下，冷却，将试液移入（需要时先过滤）250mL 烧杯中。控制试液体积约为 40mL。

镍的质量分数大于 0.0070% 时，将试液移入 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。按表 3-56 移取试液置于 250mL 烧杯中，浓缩或稀释使试液体积约为 40mL。

表 3-56 分取试液的体积

镍的质量分数（%）	试液总体积/mL	分取试液的体积/mL
0.0002～0.0070	—	全部
>0.0070～0.020	100	20.00
>0.020～0.050	100	10.00

加入 5mL 盐酸羟胺溶液、20mL 柠檬酸溶液、10mL 硫脲溶液和 3～5 滴溴百里酚蓝溶液，用氨水中和至溶液变为蓝色并过量 0.5mL，加入 5mL 丁二酮肟乙醇溶液（若溶液浑浊，则过滤）。将溶液移入 250mL 分液漏斗中，冷却，加 10mL 三氯甲烷，振荡 1min，静置分层，将有机相移入第二个 125mL 分液漏斗中。于水相中加入 1～2mL 三氯甲烷。不振荡，将有机相合并入第二个 125mL 分液漏斗中。于水相中再加入 5mL 三氯甲烷，振荡 30s，静置分层。将有机相合并入第二个 125mL 分液漏斗中。于水相中再加入 1～2mL 三氯甲烷。不振荡，将有机相再合并入第二个 125mL 分液漏斗中，弃去水相。

于盛有有机相的第二个分液漏斗中，加入 20mL 氨水（1+19），振荡 30s，静置分层。将有机相移入第三个 125mL 分液漏斗中。于盛有水相的分液漏斗中加 1～2mL 三氯甲烷，不振荡，将有机相合并入第三个 125mL 分液漏斗中。往盛有水相的分液漏斗中加入 5mL 三氯甲烷，振荡 30s，静置分层，将有机相合并入第三个 125mL 分液漏斗中，弃去水相。

于盛有有机相的第三个 125mL 分液漏斗中加入 10mL 盐酸溶液（1+19），振荡

1min，静置分层。将有机相移入第四个125mL分液漏斗中。于盛有水相的分液漏斗中加1～2mL三氯甲烷，不振荡，将有机相合并入第四个125mL分液漏斗中。重复用10mL盐酸溶液（1+19）处理有机相，弃去有机相。将所有的水相合并到同一分液漏斗中。于水相中加入5mL三氯甲烷，振荡30s，静置分层，小心弃去有机相。

将水相移入50mL容量瓶中，加1mL溴水饱和溶液，静置15min，在摇动下缓慢滴加氨水（0.90g/mL）至溶液的颜色消失并过量2mL，将溶液冷却至30℃以下，加入2mL丁二酮肟乙醇溶液，以水稀释至刻度，混匀，放置10min。

3）测量：将部分显色溶液移入2～5cm吸收皿中，以随同试样的空白试验溶液为参比，于分光光度计波长445nm处测量其吸光度（在20min内测量完毕），从校准曲线上查得相应的镍量。

4）校准曲线的绘制：移取0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、5.00mL、10.00mL、15.00mL、20.00mL的0.004mg/mL镍标准溶液，分别置于一组50mL容量瓶中，加20mL盐酸溶液（1+19），用水稀释至约40mL，进行显色处理。将部分溶液移入2～5cm吸收皿中，以试剂空白溶液为参比，于分光光度计波长445nm处测量其吸光度（在20min内测量完毕）。以镍量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中镍的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ni})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的镍量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）；

V_1——分取试液的体积（mL）。

十五、锌的测定

1. PAN分光光度法

（1）方法提要　试样以盐酸-过氧化氢溶解，用三正锌胺萃取锌，以硝酸钾-碘化钾混合液将锌反萃入水相。在pH=10左右，用三氯甲烷萃取PAN与锌的有色络合物，于分光光度计波长550nm处测量其吸光度

本方法适用于原生镁锭中锌含量的测定，测定范围为0.005%～0.100%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）三氯甲烷。

2）过氧化氢（1.10g/mL）、氨水（1+1）。

3）盐酸（1+1）：优级纯。

4）盐酸（1+5）：优级纯。

5）盐酸（1+10）：优级纯。

6）碳酸钠溶液（0.5mol/L）。

7）1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚（PAN）乙醇溶液（1g/L）。

8）三正辛胺二甲苯溶液（1+20）：50mL三正辛胺用二甲苯稀释至1000mL。

提纯方法：将配好的三正辛胺与等体积碳酸钠溶液（0.5mol/L）振荡，弃去水相，再加等体积盐酸溶液（1+10）振荡，弃去水相，依次反复振荡数次，最后一次与碳酸钠溶液振荡后用水洗涤至水相中无金属离子反应（PAN检查洗涤过的水应为黄色）为止，再与等体积盐酸溶液（1+5）振荡2min，静置后弃去水相，有机相储存备用。

使用过的三正辛胺溶液可用上述步骤处理后，循环使用。因为使用过的三正辛胺溶解有少量碘而呈黄色，所以在用碳酸钠溶液（0.5mol/L）洗涤时，加入适量硫代硫酸钠将碘还原。

9）硝酸钾-碘化钾混合溶液：硝酸钾50g和碘化钾10g溶于水后稀释至1000mL。

提纯方法：于混合溶液中加3~5mL PAN溶液（1g/L），用三氯甲烷萃取两次（每次30~50mL），弃去有机相，水溶液过滤于瓶中储存备用。

10）磺基水杨酸溶液（100g/L）。

11）双环己酮草酰二腙（BCO）乙醇溶液（1g/L）：称取0.5g BCO溶于250mL乙醇中，用水稀释至500mL容量瓶中。

12）锌标准储存溶液：称取0.5000g金属锌［$w(Zn)\geqslant 99.9\%$］置于烧杯中，加10mL盐酸溶液（1+1），加热使之溶解完全，冷却，移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg锌。

13）锌标准溶液：4μg/mL。

（3）分析步骤

1）试样量：称取0.5g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备：将试样置于100mL烧杯中，加10mL盐酸溶液（1+1）溶解，滴加3滴或4滴过氧化氢，加热使之溶解完全，蒸发至近干，用盐酸溶液（1+5）溶解，冷却，按表3-57将试液移入容量瓶中，用盐酸溶液（1+5）稀释至刻度，混匀，移取15.00mL试液置于125mL分液漏斗中。

表3-57 分取试液的体积

锌的质量分数（%）	试液总体积/mL	分取试液的体积/mL
0.005~0.010	100	15.00
>0.010~0.050	250	
>0.050~0.100	500	

加入20mL三正辛胺溶液，振荡1min，分层后弃去水相。向有机相中加入10mL盐酸溶液（1+5），振荡10s，分层后弃去水相。向有机相中加20mL硝酸钾-碘化钾混合溶液，振荡1min，分层后，将水相移入另一分液漏斗，向有机相再加5mL硝酸钾-碘化钾混合溶液，振荡10s。分层后，合并水相，弃去有机相。

向水相中加5mL磺基水杨酸溶液并摇匀，加入2mL氨水（1+1）并摇匀，加入1mL BCO溶液并摇匀，放置3~5min，加1.00mL PAN溶液摇匀，放置30s，加

25.00mL 三氯甲烷，振荡 2min，静置分层后将有机相过滤于 1cm 吸收皿中。

3）测量：以空白试验溶液作参比，于分光光度计波长 550nm 处测量吸光度，从校准曲线上查得相应的锌量。

4）校准曲线的绘制：移取 0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 的 4μg/mL 锌标准溶液，分别置于 125mL 分液漏斗中，加 7mL 盐酸溶液（1 + 1），用水稀释至 20mL，加 20mL 三正辛胺二甲苯溶液，按试样溶液显色处理。以试剂空白溶液作参比，于分光光度计波长 550nm 处测定吸光度，以锌量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）分析结果的计算　试样中锌的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Zn}) = \frac{m_1 V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的锌量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）；

V_1——分取试液的体积（mL）。

2. 滴定法

（1）方法提要　试样用盐酸溶解，蒸发除去过量的酸，用 2mol/L 的盐酸溶解残渣，将滤液通过强碱性阴离子交换树脂，用盐酸（0.005mol/L）洗脱吸附于树脂上的锌，以二硫腙为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定锌。

本方法适用于镁及镁合金（不含镉）中锌含量的测定，测定范围为 0.10% ~ 8.0%（质量分数）。

（2）试剂　在分析过程中一律用蒸馏水或等同纯度的水。

1）强碱性阴离子交换树脂，不等孔隙或等孔隙，季胺基聚乙烯类（如 Dowexl ×2，De-Acidite FF SRA 62 或相当者），氯型，含有 2% ~ 3% 交联度［以 D.V.B（二乙烯基苯）的质量分数表示］，最好颗粒大小为 150 ~ 295μm（ + 52 ~ −100 目）。

2）丙酮（0.79g/mL）。

3）盐酸（1.19g/mL）。

4）过氧化氢（1.10g/mL）。

5）盐酸（约 2mol/L）：将 170mL 盐酸（1.19g/mL）以水稀释至 1000mL。

6）盐酸（约 1mol/L）：将 85mL 盐酸（1.19g/mL）以水稀释至 1000mL。

7）盐酸（约 0.005mol/L）：将 5mL 盐酸（1mol/L）以水稀释至 1000mL。

8）硝酸（1.40g/mL）。

9）氨水（0.90g/mL）。

10）乙酸溶液（约 1mol/L）：将 58mL 冰乙酸（1.05g/mL）以水稀释至 1000mL。

11）乙酸铵溶液（500g/L）：将 50g 乙酸铵（CH_3COONH_4）溶于水，稀释至 100mL。

12）锌标准溶液（2mg/mL）：称取 2.00g（准确至 0.001g）特纯锌，溶解于以

75mL 水稀释的 25mL 盐酸（1.19g/mL）中，将溶液移入 1000mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

13）乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准溶液（0.02mol/L）。

① 溶液的制备：称取 7.5g EDTA 溶于水，必要时过滤，移入 1000mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，储于聚乙烯瓶中。

② 溶液的标定：移取相当于 50.0mg 锌的 25.00mL 锌标准溶液（2mg/mL）置于 400mL 烧杯中，稀释至约 100mL，放于一片石蕊试纸，在不断搅拌下加氨水（0.90g/mL）至石蕊试纸变色。取出石蕊试纸片，用水洗涤，加入 10mL 乙酸溶液（1mol/L）和 10mL 乙酸铵溶液（500g/L）。用试纸检查溶液的 pH 值，其 pH 值应为 5～5.5。必要时滴加乙酸溶液（1mol/L），调节至 pH 值为 5～5.5，然后加入 50mL 丙酮（0.79g/mL）和 2mL 二硫腙溶液，以 EDTA 标准溶液滴定至指示剂由红色变为橙黄色。此颜色在 EDTA 标准溶液过量 2 滴后应不变。

③ 计算：相应于溶液恰好不是 0.02mol/L 的校正系数的计算公式为

$$f=\frac{38.24}{V}$$

式中　38.24——滴定 50.0mg 锌所需的 EDTA 溶液（0.02mol/L）的体积（mL）；

V——滴定 25.00mL 锌标准溶液（2mg/mL）消耗的 EDTA 溶液的体积（mL）。

注意：理论值为 1mL EDTA 溶液（0.02mol/L）相当于 1.3076mg 锌，50.0∶1.3076 = 38.237。

14）石蕊试纸。

15）精密 pH 试纸（pH 值为 5～6，间隔 0.2 个 pH 值单位）。

16）二硫腙（二苯基硫卡巴腙）乙醇溶液（0.25g/L）：称取 0.025g 二硫腙，以无水乙醇溶解并稀释至 100mL，用时现配。

（3）仪器

1）一般实验室仪器。

2）带活塞的玻璃柱，直径为 20mm，高约 400mm。

（4）分析步骤

1）离子交换柱的制备：首先用稀盐酸（1.19g/mL）连续洗涤除去阴离子树脂中的细颗粒，至得到清亮溶液，然后将树脂浸入盐酸（0.005mol/L）中放置几小时（最好过夜）。在玻璃柱的底部、活塞上方放入少量玻璃纤维以托住树脂。边摇边将树脂悬浮液倒入准备好的玻璃柱中（注意避免形成气泡或气沟），使树脂柱高约 150mm。用约 100mL 盐酸（0.005mol/L），以 7mL/min 的速度洗涤交换柱。

用预先已加入 0.5mL 硝酸（1.40g/mL）的 200mL 盐酸（2mol/L）以同样的速度通过交换柱，达到需要的工作状态。

交换柱制备后及在分析过程中，树脂一定要用液体覆盖。

2）试样：称取 4.0g 试样，精确至 0.0001g。

3）空白试验：随同试样做空白试验。

4）试液的制备：将试样置于400mL烧杯中，加入约50mL水，盖上表面皿，小心慢慢加入30mL盐酸（1.19g/mL），反应完全后，加2滴过氧化氢（1.10g/mL），徐徐加热至沸，继续缓缓煮沸至过氧化氢全部分解。锌质量分数大于1.0%时，将溶液移入250mL容量瓶，冷却，稀释至刻度，混匀，按表3-58移取试液。

表3-58　移取试液的体积

锌质量分数（%）	移取试液体积/mL	相当于试样的质量/g
0.10~1.0	全部	4.0
>1.0~3.0	100.00	1.6
>3.0~6.0	50.00	0.8
>6.0~8.0	25.00	0.4

将制备的试液置于250mL烧杯中，在沸水浴上蒸发至结晶正好析出，冷却，加入100mL盐酸（2mol/L）和0.5mL硝酸（1.40g/mL），加热溶解完全。

若溶液含有不溶性锆或蒸发过程中有二氧化硅沉淀析出，则用慢速致密滤纸过滤，并用少量热盐酸（2mol/L）充分洗涤。

5）离子交换：将完全冷却的试液以5~7mL/min的速度通过交换柱，用4份25mL盐酸（2mol/L）连续洗涤烧杯和交换柱，然后用100mL盐酸（1mol/L）以5~7mL/min的速度洗涤树脂。

用250mL盐酸（0.005mol/L）以同样的速度通过交换柱，洗脱被树脂吸附的锌。将洗脱液收集于400mL烧杯中，加热浓缩至体积为100mL。

6）滴定：将石蕊试纸放入洗脱液中，边搅拌边滴加氨水（0.90g/mL），直到试纸变色。取出石蕊试纸，用水洗涤，加入20mL乙酸（1mol/L）和10mL乙酸铵溶液（500g/L）。用精密pH试纸检查溶液的pH值，该值应在5.0~5.5之间，需要时滴加乙酸（1mol/L）进行调整，然后加入50mL丙酮（0.79g/mL），加入2mL二硫腙乙醇溶液，用EDTA标准滴定溶液滴定至试液从红色变为橙黄色为止。此颜色在过量2滴EDTA标准滴定溶液下应不变。

（5）结果计算　锌含量以锌的质量分数$w(\mathrm{Zn})$计，计算公式为

$$w(\mathrm{Zn})=\frac{(V-V_1)fD\times 1.3076}{10\times m_0}\times 100\%$$

式中　V——滴定试液中锌消耗的EDTA标准溶液的体积（mL）；

V_1——滴定空白试验消耗的EDTA标准溶液的体积（mL）；

f——EDTA标准溶液的校正系数；

D——试液与分取液的体积比；

m_0——试样质量（g）；

1.3076——相当于1mL EDTA标准溶液（0.02mol/L）的锌量（mg）。

计算结果表示到小数点后2位。

十六、钾和钠的测定

在此介绍火焰原子吸收光谱法。

（1）方法提要　试样用盐酸溶解，用火焰原子吸收光谱法在原子吸收光谱仪上，于波长 766.5nm 和 589.2nm 处，以空气-乙炔贫燃性火焰分别测定钾、钠的含量。

本方法适用于原生镁锭中钾、钠含量的测定，测定范围为 0.0010% ~ 0.0200%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）过氧化氢（1.10g/mL）。

2）盐酸（1+1）：优级纯。

3）钾、钠标准储存溶液：准确称取预先在 450 ~ 500℃灼烧 1.5 ~ 2h，并在干燥器中冷却至室温的基准氯化钠 2.541g 和氯化钾 1.907g 置于 300mL 烧杯中溶解，移入 1000mL 容量瓶中，以水定容，摇匀，储存于干燥的聚乙烯瓶中。此溶液 1mL 含 1mg 钾、1mg 钠。

4）钾、钠标准溶液：移取 10.00mL 钾、钠标准储存溶液置于 1000mL 容量瓶中，以水定容，摇匀。此溶液 1mL 含 10μg 钾、10μg 钠。

（3）仪器　原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔火焰燃烧器和钾、钠空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

（4）分析步骤

1）试样量：称取 2.0g 试样，精确至 0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验。

3）试样的处理：将试样置于 400mL 烧杯中，加入 50mL 水，慢慢加入 30mL 盐酸溶液（1+1），待试样完全溶解后，加入 2 滴过氧化氢，加热煮沸 3min，取下冷却，移入 100mL 容量瓶中，以水定容，摇匀。

分别移取 4 份 20.00mL 试液置于 4 个 50mL 容量瓶中，第一份不加钾、钠标准溶液，第二份加入 1.0mL 钾、钠标准溶液，第三份加入 2.0mL 钾、钠标准溶液，第四份加入 4.0mL 钾、钠标准溶液，分别以水定容。

4）测量：将随同试样所做的空白试验溶液及试液在原子吸收光谱仪波长 766.5nm 和 589.2nm 处，用空气-乙炔火焰分别测定钾、钠的吸光度，用外推法求出钾、钠的含量。

（5）结果计算　试样中钾、钠的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{K、Na}) = \frac{m_1 V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \times 100\%$$

式中　m_1——标准外推法求出的钾量、钠量（μg）；

m_0——试样量（g）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液的体积（mL）。

十七、氯的测定

在此介绍氯化银浊度法。

（1）方法提要　试样用硫酸溶解，在丙酮存在的情况下，氯与硝酸银形成氯化银乳浊液，于分光光度计420nm处，测量其吸光度。

本方法适用于原生镁锭、镁粉和铝镁合金粉中氯含量的测定，测定范围为0.0010%～0.0500%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）丙酮。

2）镁［$w(Mg)\geqslant 99.9\%$，不含氯］。

3）硝酸（1.42g/mL）。

4）硫酸（1+3）：优级纯。

5）硝酸银溶液（10g/L）。

6）无氯离子水：取50mL去离子水，加入2滴硝酸和1mL硝酸银溶液，于避光处观察，应无氯离子反应。

7）氯标准储存溶液：称取1.6485g基准氯化钠（预先在400～500℃灼烧至恒量，无爆裂声，在干燥器中冷却至室温）溶于水中，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg氯。

8）氯标准溶液：移取25.00mL氯标准储存溶液，置于500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含50μg氯。

9）镁基体溶液（50mg/mL）：称取25.00g高纯镁置于烧杯中，加入500mL硫酸溶液（1+3）溶解完全后，冷却至室温，移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含50mg镁。

（3）分析步骤

1）试样量：按表3-59称取试样，精确至0.0001g。

表3-59　取样量

氯的质量分数（%）	试样质量/g	硫酸溶液（1+3）体积/mL
0.0010～0.0080	2.5	50
>0.0080～0.0200	1.0	50
>0.0200～0.0400	0.5	35
>0.0400～0.0500	0.25	35

2）试样溶液的制备：将试样置于300mL烧杯中，按表3-59缓慢加入相应的硫酸溶液（1+3），待试样溶解完全后，冷却至室温，移入到100mL容量瓶中（浑浊时需过滤），加入3mL硝酸，混匀，加入2mL丙酮，混匀，加入2mL硝酸银溶液，用水稀释至刻度，混匀。将容量瓶放置于70℃±1℃的水浴锅中加热8min，取出，用流水冷却至室温，移入暗室放置10min。

3）测量：以空白试验溶液作参比，将部分试液移入3cm吸收皿中，于分光光度计波长420nm处测量吸光度，从校准曲线上查得相应的氯量。

4）校准曲线的绘制：根据氯的质量分数的不同，移取与试样相当量的镁基体溶液置于100mL容量瓶中，分别加入0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL氯标准溶液，加入3mL硝酸，以下按试样溶液处理方法操作。将部分试液移入3cm吸收皿中，以试剂空白溶液为参比，于分光光度计420nm处测量系列标准溶液的吸光度，以氯量为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中氯的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cl})=\frac{m_1\times10^{-3}}{m_0}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的氯量（mg）；

m_0——试样的质量（g）；

十八、钛的测定

在此介绍二安替比林甲烷分光光度法。

（1）方法提要　试样用盐酸和过氧化氢分解，在抗坏血酸存在的情况下，在0.5～2mol/L的盐酸介质中，钛（Ⅳ）与二安替比林甲烷生成黄色络合物，于分光光度计波长390nm处测量其吸光度。

本方法适用于原生镁锭中钛含量的测定，测定范围为0.0005%～0.020%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）过氧化氢（1.10g/mL）、盐酸（1+1）、硫酸（1+1）。

2）抗坏血酸溶液（50g/L）。

3）二安替比林甲烷溶液（50g/L）：2mol/L的盐酸溶液，用时现配。

4）硫酸铜溶液（50g/L）。

5）钛标准储存溶液：称取0.5000g金属钛［$w(\mathrm{Ti})\geqslant99.9\%$］置于500mL烧杯中，加入125mL硫酸溶液（1+1），加热使钛溶解，加数滴硝酸（1.42g/mL），微沸驱除氮的氧化物，冷却，小心地以水稀释至适当体积，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含0.5mg钛。

6）钛标准溶液：移取10.00mL钛标准储存溶液置于500mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含0.01mg钛，用时现配。

（3）分析步骤

1）试样量：称取1.0g试样，精确至0.0001g。

2）试样溶液的制备：将试样置于300mL烧杯中，分数次加入20mL盐酸溶液（1+1），盖上表面皿，待剧烈反应后，滴加6～10滴过氧化氢，低温煮沸15min，用水洗表面皿及杯壁，冷却，移入100mL容量瓶中。

加入15mL盐酸溶液（1+1），混匀，加入5mL抗坏血酸溶液，加入2滴硫酸铜溶液，放置5min，加入10mL二安替比林甲烷溶液，用水稀释至刻度，混匀，放

置 30min。

3）测量：以空白试验溶液作参比，将部分显色溶液移入 2cm 吸收皿中，于分光光度计波长 390nm 处测量吸光度，从校准曲线上查得相应的钛量。

4）校准曲线的绘制：移取 0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL、15.00mL、20.00mL 钛标准溶液置于一组 100mL 容量瓶中，加入 15mL 盐酸溶液（1+1），以下按试样溶液显色。将部分溶液移入 2cm 吸收皿中，以水为参比，于分光光度计波长 390nm 处测量其吸光度，将测得系列标准溶液的吸光度减去试剂空白溶液的吸光度后，以钛量为横坐标，以对应的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算 试样中钛的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ti})=\frac{m_1\times10^{-6}}{m_0}\times100\%$$

式中 m_1——自校准曲线上查得的锌量（μg）；

m_0——试样的质量（g）。

十九、火焰原子吸收光谱法测定镁及镁合金中铜、铁、锰、锌、镍、钙的含量

1. 方法提要

试样用盐酸、过氧化氢溶解，于稀盐酸介质中，分别在原子吸收光谱仪各元素相应波长处，以空气-乙炔火焰分别测定铜、铁、锰、锌、镍、钙的吸光度，计算其质量分数。

本方法适用于镁和镁合金中铜、铁、锰、锌、镍、钙含量的测定，测定范围和采用的波长见表 3-60。

表 3-60 测定范围和采用的波长

元素	测量范围（%）	波长/nm	元素	测量范围（%）	波长/nm
铜	0.01～1.00	324.7	铁	0.01～0.20	248.3
锰	0.01～3.0	279.5	锌	0.002～7.00	213.9
镍	0.01～0.3	232.0	钙	0.002～0.5	422.7

2. 主要试剂

1）过氧化氢（1.10g/mL）。

2）盐酸（1+1）：优级纯。

3）铜、铁、锰、锌、镍、钙标准溶液或它们的混合溶液：200μg/mL，100μg/mL。

3. 仪器

原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔火焰燃烧器和各测量元素的空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

4. 分析步骤

（1）试样量 称取 0.10～1.00g 试样，精确至 0.0001g。

（2）空白试验　随同试样进行空白试验。

（3）试样的处理　将试样置于300mL烧杯中，分数次加入20mL盐酸溶液（1+1），待反应缓慢时滴加1mL的过氧化氢，低温加热至试样溶解，煮沸，分解过氧化氢，取下冷却，移入100mL容量瓶中，以水定容，摇匀。

该试液用于0.005%~0.20%铜、铁、锰、镍、钙量和0.002%~0.050%锌量的测定。当铜、铁、锰、镍、钙含量大于0.20%，锌含量大于0.05%时，分取20.00mL或5.00mL试液置于100mL容量瓶中，补加10mL盐酸溶液（1+1），以水稀释至刻度，摇匀。

（4）测量　将随同试样的空白试验溶液及试液在原子吸收光谱仪各元素波长处，以水调零，用空气-乙炔火焰分别测定各元素的吸光度，从校准曲线上计算试样溶液和空白溶液中各被测元素的含量。

注意：测量时吸光度过高，可适当偏转燃烧器至合适位置。

（5）校准曲线的绘制　移取铜、铁、锰、锌、镍、钙标准溶液（200μg/mL，100μg/mL）或它们的混合标准溶液，置于一组100mL容量瓶中，将铜、铁、锰、镍、钙的质量浓度控制在0~10μg/mL，将锌的质量浓度控制在0~5μg/mL，加10mL盐酸溶液（1+1），以水稀释至刻度，摇匀，测量吸光度，减去零含量溶液的吸光度，以各元素的含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

5. 结果计算

试样中被测元素的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Me})=\frac{(\rho-\rho_0)fV}{m_0\times10^6}\times100\%$$

式中　ρ——从校准曲线上得到的试样溶液中被测元素的质量浓度（μg/mL）；

ρ_0——从校准曲线上得到的空白溶液中被测元素的质量浓度（μg/mL）；

V——测量时试样溶液的体积（mL）；

f——试样溶液的稀释倍数；

m_0——试样的质量（g）。

二十、ICP-AES法测定镁及镁合金中元素的含量

1. 方法提要

试样以盐酸溶解，在稀盐酸介质中，直接以等离子体光源激发，在ICP-AES上测定各元素的光谱强度（或相对强度），以基体匹配法校正基体对测定的影响。

本方法适用于镁及镁合金中铁、铜、锰、钛、锌、钇、钕、锶、镍、锆、铍、铅、钙、铝、铈含量的测定，测量范围和推荐波长见表3-61。

2. 试剂

1）过氧化氢（1.10g/mL）、盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、氢氟酸（1.14g/mL）、高氯酸（1.68g/mL）、氩气（>99.99%）、盐酸（1+1）、硝酸（1+1）、硫酸（1+1）。

2）高纯镁：$w(\mathrm{Mg})>99.999\%$。

3）各分析元素的标准储存溶液。

表 3-61　测量范围和推荐波长

元素	含量（质量分数,%）	推荐波长/nm
Fe	0.002 ~0.100	259.940、239.562
Cu	0.0005 ~4.00	324.754、327.396
Mn	0.0010 ~2.00	257.610、259.373
Ti	0.0010 ~0.050	334.941、336.121
Zn	0.010 ~7.00	206.200、213.856
Y	0.50 ~6.00	224.306、377.443
Nd	0.50 ~3.00	403.358、394.151
Sr	0.0010 ~0.050	407.771
Ni	0.0002 ~0.010	231.604
Zr	0.10 ~1.00	339.198
Be	0.0005 ~0.100	313.042、234.861
Pb	0.0010 ~0.010	220.353
Ca	0.0050 ~0.10	393.366
Al	0.010 ~10.00	396.152
Ce	0.100 ~4.00	413.380、413.756

4）标准溶液

① 多元素标准溶液的配制原则：互有化学干扰、产生沉淀及互有光谱干扰的元素应分组配制。

② 将标准储存溶液稀释为 100μg/mL，并与标准储存溶液保持一致的酸度（用时稀释）。

③ 将标准储存溶液稀释为 10μg/ML，并与标准储存溶液保持一致的酸度（用时稀释）。

3. 仪器

电感耦合等离子体光谱仪。

4. 试样

将试样加工成厚度小于或等于 1mm 的碎屑。

5. 分析步骤

（1）试样　按表 3-62 称取试样，精确至 0.0001g。

表 3-62　取样量

质量分数（%）	试样质量/g	试液体积/mL
0.0005 ~0.05	0.50	100
>0.05 ~1.0	0.25	250
>1.0 ~10.0	0.20	500

（2）测定次数　称取两份试样，进行平行测定，取其平均值。

（3）分析试液的制备　将称取的试样置于300mL烧杯中，加入25mL盐酸溶液（1+1），待剧烈反应停止后，低温加热分解，加入适量的过氧化氢，至试样完全溶解，煮沸分解过量的过氧化氢，冷却至室温，将溶液移入相应体积的容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。必要时根据元素含量范围，稀释待测溶液，并随同试样做空白试验。

注意：对锆、锰含量高的镁合金，在溶样时可加1滴或2滴氢氟酸助溶。

（4）系列标准溶液的配制

1）称取与分析试液中镁质量相同的高纯镁置于250mL烧杯中，加入25mL盐酸溶液（1+1），待剧烈反应停止后，低温加热分解，加入适量的过氧化氢，至试样完全溶解，煮沸分解过量的过氧化氢，冷却，将溶液转入相应体积的容量瓶中，加入适量的待测元素标准溶液，使镁基本浓度、溶液酸度与分析试液基本一致，用水稀释至刻度，混匀。以不加标准溶液的分析试液作为空白溶液。系列标准溶液中待测元素的含量要略高于样品中该元素的含量。系列标准溶液的数量根据精度要求确定，一般为3～5个。

2）根据试样的牌号也可选择相应的系列标准样品（国家一级标样），按分析试液的制备方法配制系列标准溶液。系列标准溶液的数量根据精度要求确定，一般为3～5个。

（5）测定　将系列标准溶液引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪中，输入根据试验所选择的仪器最佳测定条件，在各元素选定的波长处，测定系列标准溶液中各元素的强度，当标准曲线的线性相关系数大于或等于0.9995时，即可进行分析试液的测定，根据强度和含量的关系计算机自动给出试样中各元素的质量浓度。

6. 结果计算

各待测元素的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{X})=\frac{(c-c_0)VR\times10^{-6}}{m_0}\times100\%$$

式中　c——自校准曲线上查得被测元素的质量浓度（μg/mL）；

c_0——自校准曲线上查得空白试验溶液中被测元素的质量浓度（μg/mL）；

V——测定试液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）；

R——稀释系数。

二十一、光电直读原子发射光谱分析方法测定镁及镁合金中元素的含量

1. 方法提要

在氩气气氛中，将制备好的块状样品用激发系统激发发光，并将该光束引入分光室，通过色散元件将光谱色散后，对选定的分析线和内标线的强度进行测量，根据用标准物质制作的校准曲线，由计算机自动计算出分析样品中待测元素的含量。

本方法适用于分析棒状或块状试样中铁、硅、锰、锌、铝、铜、铈、铅、钛、镍、铍、锆、钇、钕、镧15个元素，测定范围见表3-63。

2. 仪器设备及环境

（1）光电光谱仪　应根据测定元素的需要，可使用真空或非真空型，应能满足分析任务所要求的波长范围、灵敏度和精度。

表 3-63　元素测定范围

元　素	测定范围（质量分数,%）	元　素	测定范围（质量分数,%）
Fe	0.001～0.10	Ti	0.001～0.10
Si	0.001～1.5	Ni	0.0005～0.03
Mn	0.001～2.0	Be	0.0001～0.01
Zn	0.001～7.0	Zr	0.001～1.0
Al	0.003～10.0	Y	0.50～6.0
Cu	0.0005～4.0	Nd	0.50～4.0
Ce	0.10～4.0	Sr	0.01～0.05
Pb	0.001～0.05	—	—

（2）试样加工用设备　车床或铣床。

（3）激发间隙保护气体　高纯氩气，纯度大于 99.995%。

3. 取样和样品的制备

用车床或铣床加工试样的激发面。在车削过程中不使用任何润滑剂，激发面不能有气孔、裂纹和夹杂，不能被污染，试样激发面应与标准样品或控制样品的表面粗糙度基本一致。试样的形状与尺寸应与标准样品或控制样品一致。

由熔融状态取样时，用预热过的铸铁模或钢模浇注成型，铸模自选，但要保证试样均匀，无飞边、夹杂、气孔及裂缝。应从具有代表性的部位取样，尽量避免偏析现象。

4. 分析步骤

（1）光谱仪工作参数的优化　不同的仪器激发条件不同，应根据条件试验或依据说明书的推荐选择最佳激发条件和激发线对。

（2）光谱干扰检查　尽量选择分析元素间无相互干扰的谱线，必要时利用仪器的干扰校正功能进行干扰校正。

（3）标准物质（标准样品）　根据试样的种类及化学成分选择与之相应的标准样品。

（4）分析谱线的选择　推荐的分析谱线见表 3-64。

（5）校准曲线日常标准化　标准化用于检查和校正因电子系统、光学系统、温度变化等因素引起的校准曲线的漂移，一般每次测量前用 1 个或 2 个标准样品或控制样品进行激发，以校正曲线的漂移，然后再激发标准物质或控制样品予以确认。

（6）样品分析　将试样置于仪器的激发平台上，按照与绘制校准曲线和标准化时相同的条件进行测定，激发点应距样品边缘 5～6mm，一般激发 2～4 次，取其平均值。

表 3-64 推荐的分析谱线

元素	波长/nm	测定范围（质量分数,%）
Mg（内标线）	291.55，517.27，383.83	—
Fe	238.20 259.94 317.99	0.0010 ~ 1.00 0.0010 ~ 2.00 0.020 ~ 0.100
Si	288.16 251.61	0.0010 ~ 0.050 0.10 ~ 1.50
Mn	403.45 293.30	0.0010 ~ 3.00 0.010 ~ 3.00
Zn	213.81 334.50 481.05	0.0005 ~ 1.00 0.010 ~ 3.00 0.50 ~ 7.00
Al	308.21 266.04 305.46 396.15	0.0010 ~ 2.00 1.00 ~ 10.00 1.00 ~ 12.00 0.0030 ~ 15.00
Cu	327.39 324.75 510.55	0.0050 ~ 0.30 0.0005 ~ 0.50 0.50 ~ 4.00
Ti	337.28	0.0005 ~ 0.10
Ni	341.47 231.60	0.0001 ~ 0.030 0.0020 ~ 1.00
Be	313.10 313.04	0.0001 ~ 0.10 0.0005 ~ 0.50
Zr	339.19 349.62 339.46	0.0010 ~ 1.00 0.0005 ~ 1.00 0.0010 ~ 1.50
Nd	406.11 430.35	0.010 ~ 3.00 0.50 ~ 4.00

第七节　镍及镍基合金粉分析方法

镍具有良好的力学、物理和化学性能，主要用于合金及用作催化剂。镍合金是以

镍为基加入其他元素组成的合金。添加适宜的元素可提高它的抗氧化性、耐蚀性、高温强度，改善某些物理性能。镍合金可作为电子管用材料、精密合金、镍基高温合金以及镍基耐蚀合金和形状记忆合金等。在能源开发、化工、电子、航海、航空和航天等部门中，镍合金都有广泛用途。

镍基合金粉末熔点低，自喷焊性优良，其喷焊层具有硬度高、耐蚀、耐磨、耐热的特点，常用于耐蚀、耐磨，特别是耐滑动磨损零件的预防性保护和修复。其可分为镍-铬系、镍-铬-铁系、镍-铬-硼系、镍-铝合金热喷涂粉末等。

镍基高温合金的主要合金元素有铬、钨、钼、钴、铝、钛、硼、锆等。镍基耐蚀合金的主要合金元素是铜、铬、钼。镍基耐磨合金的主要合金元素是铬、钼、钨，还含有少量的铌、钽和铟。

镍及镍基合金粉的成分分析目前采用的主要是光度法、光谱法、重量法及滴定法等。

一、铁的测定

1. 磺基水杨酸分光光度法

（1）方法提要　试样用硝酸溶解，在约 7mol/L 盐酸溶液中，用 4-甲基-2-戊酮和乙酸异戊酯的混合溶剂萃取铁，使其与镍分离，然后用水反萃取，在 pH = 8.5 ~ 11 的氨性溶液中，铁（Ⅲ）与磺基水杨酸生成稳定的黄色络合物，于分光光度计波长 420nm 处测量其吸光度。

本方法适用于镍中铁量的测定，测定范围为 0.0008% ~ 0.7%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL，优级纯）、盐酸（3 + 2）、硝酸（1.42g/mL，优级纯）、硝酸（3 + 2）、硫酸（1.84g/mL）、氨水（0.90g/mL）。

2）磺基水杨酸溶液（100g/L）。

3）4-甲基-2-戊酮。

4）乙酸异戊酯。

5）混合萃取剂：4-甲基-2-戊酮与乙酸异戊酯按等体积混合。

6）铁标准储存溶液：称取 0.2000g 纯铁［$w(Fe) \geqslant 99.98\%$］置于 250mL 烧杯中，加入 10mL 王水，盖上表面皿，低温溶解至完全，加入 10mL 硫酸（1.84g/mL）蒸至冒三氧化硫白烟，冷却。用水洗表面皿及杯壁并加水至 50mL 左右，加热使盐类溶解，移入 1000mL 容量瓶中，以水定容。此溶液 1mL 含 200μg 铁。

7）铁标准溶液：移取 50.00mL 铁标准储存溶液置于 500mL 容量瓶中，以水定容。此溶液 1mL 含 20μg 铁。

（3）分析步骤

1）试样的处理：将试样置于 250mL 烧杯中，加入盐酸溶液（3 + 2）浸没试样，加热煮沸 10min 取下，弃去洗液，用水洗涤至溶液无绿色，弃去水层后再用无水乙醇洗涤两次，在 110℃左右烘干设备。

2）试样量：按表 3-65 称取试样，精确至 0.0001g。

表 3-65 试样量及分取试液体积

铁的质量分数（%）	试样质量/g	试液总体积/mL	分取试液体积/mL
0.0008～0.002	2.000	—	全量
>0.002～0.01	1.000	—	全量
>0.01～0.05	1.000	100	20.00
>0.05～0.3	0.500	200	15.00
>0.3～0.7	0.500	200	5.00

3）试样溶液的制备：将试样置于250mL烧杯中，缓慢加入15mL硝酸溶液（3+2），盖上表面皿，低温加热使试样完全溶解，并蒸发至稠浆状，加入20mL水，微热使盐类溶解。

将溶液移入125mL分液漏斗中（体积约为20mL），用30mL盐酸（1.19g/mL）分数次洗涤烧杯，将洗液合并于分液漏斗中。对铁含量大于0.01%的试样，按表3-65稀释至相应体积，并分取适量试液置于125mL分液漏斗中，加水至体积为20mL，加入30mL盐酸（1.19g/mL）。

向分液漏斗中加入15mL混合萃取剂，震荡30s，静置分层后，将水相放入另一只分液漏斗中，向水相中再加入15mL混合萃取剂重复萃取一次，弃去水相，合并有机相。加入15mL盐酸溶液（3+2）震荡洗涤15s，静置分层后，弃去水相，重复洗涤一次。

向有机相中加入20mL水，震荡30s，静置分层后，将水相放入50mL容量瓶中，再向有机相中加入15mL水，震荡30s，静置分层后，将水相合并于容量瓶中。

向容量瓶中加入5mL磺基水杨酸溶液，用氨水（0.90g/mL）中和至溶液呈黄色并过量2mL，以水定容，在流水中冷却至溶液清亮。

4）测量：将部分显色后的溶液移入3cm比色皿中，以随同试样的空白溶液为参比，于分光光度计波长420nm处测量其吸光度，从校准曲线上查得相应的铁量。

5）校准曲线的绘制：移取0mL、0.50mL、1.50mL、3.00mL、4.50mL、6.00mL的20μg/mL铁标准溶液，分别置于一组50mL容量瓶中，以下按试样溶液显色。以试剂空白溶液为参比，于分光光度计波长420nm处测量其吸光度，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中铁的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Fe}) = \frac{m_1 V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的铁量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）；

V_1——分取试液的体积（mL）。

2. 三氯化钛-重铬酸钾滴定法

（1）方法提要　试样经酸溶解，冒高氯酸烟将铬氧化至六价。用氨水将铁沉淀与

铬、镍等元素分离。沉淀用盐酸溶解，以钨酸钠为指示剂，用三氯化钛将铁还原至二价，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定。

本方法适用于镍基合金粉末中铁含量的测定，测定范围为1.00%～20.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）重铬酸钾溶液（0.1%）。

2）钨酸钠溶液（25%）：称取25g钨酸钠溶于水中，加5mL磷酸（1.69g/mL），用水稀释至100mL。

3）三氯化钛溶液A：移取25mL三氯化钛溶液（15%～20%），用盐酸溶液（1+1）稀释至100mL，混匀。

4）三氯化钛溶液B：移取10mL三氯化钛溶液（15%～20%），用盐酸溶液（1+9）稀释至200mL，混匀。

5）硫酸-磷酸混合酸：将150mL硫酸（1.84g/mL）边搅拌边注入700mL水中，再加入150mL磷酸（1.69g/mL），混匀。

6）硫酸亚铁铵溶液（2%）：称取2g硫酸亚铁铵，加水及5mL硫酸（1.84g/mL），溶解（若溶液浑浊，则用滤纸过滤），用水稀释至100mL，混匀。

7）重铬酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.01\text{mol/L}\right]$：称取0.4903g预先经105℃烘干1h的基准重铬酸钾溶于水，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

8）二苯胺磺酸钠溶液（0.2%）。

（3）分析步骤

1）测定次数：平行测定两次，取其平均值。

2）试样量：称取0.1000～0.5000g试样（控制铁量为5～25mg）。

3）空白试验：随同试样做空白试验。

4）测定

① 将试样置于250mL烧杯中，加入30mL盐酸（1.19g/mL），盖上表面皿，低温溶解，待作用停止后滴加硝酸（1.42g/mL），继续加热至样品全部溶解［难溶样品滴加氢氟酸（1.15g/mL）助溶］。加10mL高氯酸（1.67g/mL），蒸发至冒白烟并回流4～5min，稍冷，加150mL热水和2～3g氯化铵，搅拌，待盐类溶解，滴加氨水（1+1）至氢氧化铁沉淀出现，过量10mL，取下静置片刻，用快速滤纸过滤，以热的氨水（5+95）洗涤烧杯和沉淀7次或8次。

② 将沉淀用20mL热盐酸溶液（1+1）溶解于原烧杯中，用热水洗净滤纸调整溶液体积至150～200mL，加15滴钨酸钠溶液，混匀，滴加三氯化钛溶液A至溶液呈淡黄色，继续滴加三氯化钛溶液B至溶液出现稳定蓝色，缓慢滴加重铬酸钾溶液至蓝色完全消失。

③ 立即加入20mL硫酸-磷酸混合酸和3滴二苯胺磺酸钠溶液，以重铬酸钾标准溶液滴定至溶液出现稳定的紫色为终点，记下消耗重铬酸钾标准溶液的体积。

5）试剂空白和指示剂校正：向随同试样进行至“测定”中②的空白试验溶液中，加6.00mL硫酸亚铁铵溶液，以下继续按③进行，加6.00mL硫酸亚铁铵溶液，再以重铬酸钾标准溶液滴定至溶液出现稳定的紫色为终点，记下消耗重铬酸钾标准溶液的体积。

第一次消耗的重铬酸钾标准溶液的体积减去第二次消耗的重铬酸钾标准溶液的体积即为试剂空白和指示剂所消耗的重铬酸钾标准溶液的体积。

（4）结果计算　试样中铁的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Fe})=\frac{(V_0-V_1)c\times 0.05585}{m}\times 100\%$$

式中　V_0——滴定试液时消耗重铬酸钾标准溶液的体积（mL）；

V_1——试剂空白和指示剂消耗重铬酸钾标准溶液的体积（mL）；

m——称样量（g）；

c——重铬酸钾标准溶液中$\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$的浓度（mol/L）；

0.05585——与1.00mL重铬酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=1.000\mathrm{mol/L}\right]$相当的铁的质量（g/mmol）。

二、铝的测定

1. 电热原子吸收光谱法

（1）方法提要　试样用硝酸分解，在稀硝酸介质中，于电热原子吸收光谱仪波长309.3nm处，塞曼扣除背景吸收，测量其吸收峰面积，按工作曲线法计算铝的含量。

本方法适用于镍中铝含量的测定，测定范围为0.0003%~0.002%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）氢氧化钠：优级纯。

2）镍溶液：称取5.00g高纯金属镍［$w(\mathrm{Al})\leqslant 0.0001\%$］置于400mL烧杯中，加入40mL硝酸溶液（1+1），待剧烈反应停止后，加热至溶解完全，蒸至体积约为20mL，取下冷却，用水冲洗表面皿及杯壁，煮沸，取下，冷至室温，移入100mL容量瓶中，以水定容。

3）铝标准储存溶液：称取0.1000g金属铝［$w(\mathrm{Al})\geqslant 99.99\%$］置于250mL聚四氟乙烯烧杯中，加入0.5g氢氧化钠，加入10mL水，盖上聚四氟乙烯盖，低温溶解，冷却。边摇边缓慢滴加硝酸溶液（1+1）至沉淀出现，继续滴加使沉淀完全消失后，移入1000mL容量瓶中，以硝酸溶液（1+49）定容。此溶液1mL含0.1mg铝。

4）铝标准溶液：移取10.00mL铝标准储存溶液置于1000mL容量瓶中，以硝酸溶液（1+49）定容。此溶液1mL含1μg铝。

（3）仪器　原子吸收光谱仪（具有塞曼扣除背景功能），配有石墨炉原子化器、自动进样器，附铝空心阴极灯及石墨管。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

（4）分析步骤

1）试样量：称取5.0g试样，精确至0.0001g。

2）空白试验：用同批硝酸溶解高纯金属镍和试样。以系列标准溶液的“零”浓度溶液作为试样空白。

3）试样的处理：将试样置于适当的烧杯中，加入40mL硝酸溶液（1+1），盖上表面皿，加热至溶解完全并蒸至约20mL，取下冷却，用硝酸溶液（1+49）冲洗表面皿及杯壁，煮沸，取下冷却，移入100mL容量瓶中，以硝酸溶液（1+49）定容。分取5.00mL试液置于100mL容量瓶中，以硝酸溶液（1+49）定容。

4）测量：将预定体积的试液注入原子化器中，于波长309.3nm处测量铝的吸收峰面积，每份试液测定三次，取平均值减去空白平均值，根据校准曲线得出试样中铝的含量。

5）校准曲线的绘制：移取0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL的1μg/mL铝标准溶液置于一组100mL容量瓶中，加入5.00mL镍溶液，以硝酸溶液（1+49）定容。该系列标准溶液中铝的含量分别为0ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、20ng/mL、30ng/mL、40ng/mL、50ng/mL。

与试液同时测定标准溶液的吸收峰面积（减去零含量标准溶液的吸收峰面积），以铝标准溶液的含量为横坐标，吸收峰面积为纵坐标，绘制校正曲线。

（5）结果计算　试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{\rho V_0 V_2\times 10^{-9}}{m_0 V_1}\times 100\%$$

式中　ρ——从校准曲线上查得的铝的质量浓度（ng/mL）；

V_0——试液总体积（mL）；

V_1——分取试液的体积（mL）；

V_2——测量试液的体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）。

2. 铬天青S分光光度法

（1）方法提要　试样经酸溶解，在pH=5.3～5.9的弱酸性介质中，铝与铬天青S生成紫红色络合物，于分光光度计波长545nm处测量其吸光度。

在显色液中含有100μg钒、2mg铬时不干扰测定，铁、镍的干扰可用Zn-EDTA掩蔽，300μg钛可用0.15g甘露醇掩蔽。

本方法适用于镍基合金粉中铝量的测定，测定范围为0.05%～1.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）甘露醇溶液（5%）。

2）六次甲基四胺溶液（40%）。

3）氟化铵溶液（0.5%）：储存于塑料瓶中。

4）铬天青S溶液（0.05%）。

5）锌-乙二胺四乙酸二钠（Zn-EDTA）溶液：称取8.1g氧化锌置于烧杯中，加

40mL 盐酸溶液（1+1），加热溶解，另称取 37.2g 乙二胺四乙酸二钠（EDTA 二钠）溶于 800mL 水中，加 15mL 氨水，将两溶液合并，混匀，用氨水（0.90g/mL）和盐酸溶液（1+1）调节溶液至 pH=4~6，用水稀释至 1 L，混匀。

6）铁溶液：称取 1.00g 纯铁置于 300mL 烧杯中，用 30mL 盐酸溶液（1+1）溶解，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

7）镍溶液：称取 1.00g 纯镍置于 300mL 烧杯中，用 20mL 硝酸溶液（1+3）溶解，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

8）铝标准储存溶液：称取 0.1000g 纯铝置于 200mL 塑料杯中，加 10mL 氢氧化钠溶液（20%），在水浴上加热溶解，加 100mL 水，滴加盐酸溶液（1+1）至溶液呈酸性后过量 10mL，冷却，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 100μg 铝。

9）铝标准溶液：移取 50.00mL 铝标准储存溶液置于 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 5μg 铝。

（3）分析步骤

1）测定次数：平行测定两次，取其平均值。

2）试样量：称取 0.1000g 试样。

3）测定：将试样置于聚四氟乙烯烧杯中，加 15mL 盐酸（1.19g/mL）、2mL 硝酸（1.42g/mL），加热溶解［难溶试样可滴加氢氟酸（1.15g/mL）助溶］，加 5mL 高氯酸（1.67g/mL）加热蒸发至冒烟，赶尽氢氟酸后移入 200mL 石英烧杯中，加热冒高氯酸烟将铬氧化，滴加盐酸（1.19g/mL）驱逐铬。控制剩余溶液体积为 1~1.5mL，稍冷，加 30mL 水，加热溶解盐类，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。移取 2.50~10.00mL 试液两份分别置于 50mL 容量瓶中（含钨等的试样需待溶液澄清或用滤纸干过滤后再移取）。

显色液：一份溶液中加 5mL 甘露醇溶液（不含钛的试样可以不加甘露醇溶液）、5.0mL 盐酸溶液（5+95）、5mL Zn-EDTA 溶液、5mL 六次甲基四胺溶液（每加一种试剂均需混匀），立即加入 4.0mL 铬天青 S 溶液混匀，用水稀释至刻度，混匀。

参比溶液：一份溶液中加 1mL 氟化铵溶液，混匀，以下按显色步骤操作。

放置 20min 后，将上述两种溶液分别移入 2cm 比色皿中，以参比溶液为参比，于分光光度计波长 545nm 处测量其吸光度，从校准曲线上查出铝量。

4）校准曲线的绘制：按试样主要成分（铁、镍）的含量分别移取适量的铁溶液和镍溶液置于 200mL 烧杯中，加 5mL 高氯酸（1.67g/mL），加热蒸发至冒烟，以下按试样进行溶解。移取与试液相同量的溶液七份，分别置于一组 50mL 容量瓶中，其中六份分别加入 0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 铝标准溶液，以下按试样溶液显色。放置 20min 后，将显色液与参比液分别移入 2cm 比色皿中，以参比液为参比，于分光光度计波长 545nm 处测量吸光度。以铝量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{m_1V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的铝量（μg）；

V_1——移取试样溶液的体积（mL）；

V_0——试样溶液的总体积（mL）；

m_0——称样量（g）。

三、硅的测定

1. 钼蓝分光光度法

（1）方法提要　试样用硝酸溶解并蒸至稠浆状，加入氢氟酸使其中的不溶性二氧化硅生成可溶性的单硅酸。在 pH = 1.0 ~ 1.5 时，硅与钼酸铵形成硅钼黄杂多酸，于硫酸介质中用正丁醇萃取，用硫酸联胺和氯化亚锡将有机相中的硅钼黄还原成钼蓝，于分光光度计波长 630nm 处测量其吸光度。

本方法适用于镍中硅含量的测定，测定范围为 0.0005% ~ 0.0025%（质量分数）。

（2）试剂

1）硼酸（高纯）、硝酸（1.42g/mL，高纯）、硝酸（1 + 1）、硫酸（1.84g/mL，高纯）、硫酸（1 + 3）、硫酸（7 + 93）、氢氟酸（高纯）、氢氟酸（1 + 1）。

2）硼酸饱和溶液。

3）正丁醇。

4）钼酸铵溶液（100g/L）：称取 10g 钼酸铵［$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$］（高纯）溶于 80mL 热水中，冷却，用水稀释至 100mL，混匀。

5）硫酸联胺溶液（2.5g/L，优级纯）：用硫酸（1.5 + 98.5）配制。

6）氯化亚锡溶液（100g/L）：称取 10g 氯化亚锡（$SnCl_2\cdot2H_2O$）（优级纯）溶于高纯盐酸（1 + 1）中并稀释至 100mL，混匀，用时现配。

7）柠檬酸溶液（500g/L）：优级纯。

8）硅标准储存溶液：称取 0.2142g 二氧化硅（质量分数大于或等于 99.9%，预先在 1000℃灼烧 1h 并在干燥器中冷却至室温），置于铂坩埚中，加入 5g 优级纯无水碳酸钠，混匀，加盖，置于 400℃的箱式电阻炉中，升温至 900℃，熔融至透明，冷却，用水洗净坩埚外壁，置于聚四氟乙烯烧杯中，加 100mL 水低温溶解，冷至室温，移入 1000mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，储于塑料瓶中。此溶液 1mL 含 100μg 硅。

9）硅标准溶液：移取 50.00mL 硅标准储存溶液置于 1000mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，储于塑料瓶中。此溶液 1mL 含 5μg 硅。

（3）分析步骤

1）试样的处理：称取镍试样 10g 置于洁净的 200mL 烧杯中，用水浸洗 2 次或 3 次，弃去水层后再用无水乙醇洗涤再次，低温烘干，冷至室温备用。

2）试样量：称取 1.0g 试样，精确至 0.0001g。

3）空白试验：随同试样做空白试验。

4）试样溶液的制备：将试样置于 30mL 铂坩埚（或聚四氟乙烯坩埚）中，缓慢加

入 8mL 硝酸溶液（1+1），冷溶，待反应停止后，将坩埚移入载气密闭器中，加热溶解（温度在 100℃以下），将溶液蒸至稠浆状（将空白溶液蒸至 0.5mL 左右），取出冷却。

加水至 10mL，加 0.2mL（约 4 滴）氢氟酸溶液（1+1），用塑料棒搅拌至溶液清亮，置于有机玻璃防尘盒中，在 30℃±5℃处放置 30min。取出坩埚，加入 8mL 硼酸饱和溶液，搅匀，置于有机玻璃防尘盒中，放置 15min，加入 2.5mL 钼酸铵溶液，搅匀，用硝酸溶液（1+1）调至 pH=1.0~1.5（用 pH=1.0~5.0 的精密试纸检查），在 20~30℃放置 15min，加入 5mL 柠檬酸溶液，搅匀。将溶液移入 125mL 分液漏斗中，用 15mL 硫酸溶液（1+3）冲洗坩埚并将洗液移入分液漏斗中，加 14mL 水摇匀，加入 20mL 正丁醇，振荡 1min，静置分层，弃去水相。向有机相中加入 15mL 硫酸溶液（7+93），振荡 30s，静置分层后弃去水相，重复此操作一次。向分液漏斗中加入 5mL 硫酸联胺溶液和 0.5mL 氯化亚锡溶液，振荡 30s，静置分层后弃去水相，将有机相移入 25mL 干燥的比色管中，用正丁醇稀释至刻度，混匀，静置澄清，将其部分溶液移入 1cm 比色皿中。

5）测量：以随同试样的空白溶液为参比，于分光光度计波长 630nm 处测量其吸光度，从校准曲线上查出相应的硅量。

6）校准曲线的绘制：移取 0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 的 5μg/mL 硅标准溶液，分别置于一组 30mL 铂坩埚（或聚四氟乙烯坩埚）中，以下按试样溶液进行操作。以试剂空白溶液为参比，于分光光度计波长 630nm 处测量其吸光度，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中硅的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Si})=\frac{m_1\times10^{-6}}{m_0}\times100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的硅量（μg）；

m_0——试样的质量（g）。

2. 高氯酸脱水重量法

（1）方法提要　试样经碱熔酸化（或酸溶解）后，用高氯酸冒烟使硅酸脱水，过滤洗净后，灼烧成二氧化硅，用硫酸-氢氟酸处理，使硅生成四氟化硅挥发除去，由除硅前后的质量差计算硅的质量分数。

本方法适用于镍基合金粉中硅量的测定。测定范围为 0.50%~6.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）过氧化钠。

2）高氯酸（1.67g/mL）。

3）氢氟酸（1.15g/mL）。

4）甲醇。

5）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、盐酸（1+1）、硫酸（1+1）。

6）硫氰酸铵溶液（50g/L）。

（3）分析步骤

1）测定次数：平行测定两次，取其平均值。

2）试样量：称取0.5000～1.000g试样，精确至0.0001g。

3）空白试验：随同试样做空白试验。

4）测定：对于盐酸和硝酸不能完全溶解的试样，将其置于石墨坩埚内，加入5g过氧化钠，于喷灯或马弗炉内（600～700℃）熔融，待试样分解后，取下冷却，置于200mL塑料杯中，加20mL热水浸取，洗净坩埚，将溶液转入盛有20mL盐酸（1.19g/mL）的400mL烧杯中，加20～30mL高氯酸，加热蒸发至冒烟，盖上表面皿，继续加热使高氯酸烟回流15～20min。

对于盐酸和硝酸可以溶解的试样，将其置于400mL烧杯中，加30mL盐酸（1.19g/mL）、4mL硝酸（1.42g/mL）、低温加热溶解，浓缩至体积约为10mL，加40mL甲醇，将表面皿移开稍留缝隙，低温缓慢挥发至10mL以下，加5mL硝酸（1.42g/mL）、20～30mL高氯酸，加热蒸发至冒烟。

将烧杯取下稍冷，用5mL盐酸（1.19g/mL）润湿盐类，加100mL热水，再加热（但不要煮沸）使可溶性盐类溶解，加少量纸浆，立即用中速定量滤纸过滤，用带橡胶头的玻璃棒将黏附在杯壁上的沉淀仔细擦下，以热盐酸溶液（5+95）洗净烧杯并洗涤沉淀至无铁离子（用硫氰酸铵溶液检查），再用热水洗涤三次。若有必要，则将滤液及洗液移入原烧杯中，加热蒸发至冒高氯酸烟，并回流15～20min，再沉淀一次。

将所得沉淀连同滤纸置于铂坩埚中，烘干，灰化，稍冷，滴加盐酸（1.19g/mL）润湿沉淀，加2mL甲醇，低温赶硼（对于酸可溶试样，已经赶过硼，可省去此操作），继续蒸发沉淀至干涸。用铂坩埚盖盖上部分坩埚，于1000～1050℃马弗炉中灼烧30～40min，取出，稍冷，置于干燥器中，冷却至室温，称量，反复灼烧至恒量。

沿坩埚内壁加4～5滴硫酸溶液（1+1）、5mL氢氟酸，低温加热至冒尽硫酸烟，再将铂坩埚置于1000～1050℃的马弗炉中灼烧20min（含钨、钼的试样，于800℃灼烧），取出，稍冷，置于干燥器中，冷却至室温，称量，反复灼烧至恒量。

（4）结果计算　试样中硅的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Si})=\frac{[(m_1-m_2)-(m_3-m_4)]\times 0.4674}{m_0}\times 100\%$$

式中　m_1——氢氟酸处理前坩埚与沉淀的质量（g）；

m_2——氢氟酸处理后坩埚与沉淀的质量（g）；

m_3——氢氟酸处理前坩埚与试剂空白的质量（g）；

m_4——氢氟酸处理后坩埚与试剂空白沉淀的质量（g）；

m_0——称样量（g）；

0.4674——二氧化硅换算为硅的系数。

四、磷的测定

1. 钼蓝分光光度法

（1）方法提要　试样溶于硝酸，用高锰酸钾氧化磷，在酸性溶液中，磷（V）与钼酸铵所形成的磷钼杂多酸络合物被正丁醇-三氯甲烷混合溶剂萃取，用氯化亚锡还原成磷钼蓝，于分光光度计波长620nm处测量其吸光度。

本方法适用于镍中磷含量的测定，测定范围为0.0005%~0.03%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）硝酸（1.42g/mL，优级纯）、硝酸（1+1）、盐酸（1.19g/mL，优级纯）、高氯酸（1+1）、高氯酸（1+9）、正丁醇、三氯甲烷。

2）混合萃取剂：3份三氯甲烷与1份正丁醇混合。

3）钼酸铵溶液（100g/L）：称取10g钼酸铵［$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$］（优级纯）溶于80mL热水中，冷却，用水稀释至100mL，混匀，过滤后使用。

4）氯化亚锡溶液（40g/L）：称取4g氯化亚锡（$SnCl_2\cdot 2H_2O$）（优级纯）溶于20mL盐酸（1.19g/mL），用水稀释至100mL，混匀，用时现配。

5）高锰酸钾溶液（30g/L）。

6）磷标准储存溶液：称取0.7370g磷酸氢二钾（$K_2HPO_4\cdot 3H_2O$）溶于水，移入1000mL容量瓶中，以水定容。此溶液1mL含100μg磷。

7）磷标准溶液：移取10.00mL磷标准储存溶液置于500mL容量瓶中，以水定容，混匀。此溶液1mL含2μg磷。

（3）分析步骤

1）试样量：按表3-66称取试样，精确至0.0001g。

表3-66　试样量及分取试液的体积

磷的质量分数（%）	试样量/g	试液总体积/mL	分取试液的体积/mL
0.0005~0.0015	1.000	—	全量
>0.0015~0.003	0.5000	—	全量
>0.003~0.006	0.3000	—	全量
>0.006~0.015	1.000	100	10.00
>0.015~0.03	1.000	100	5.00

2）空白试验：随同试样做空白试验。

3）试样溶液的制备：将试样置于250mL烧杯中，缓慢加入15mL硝酸溶液（1+1）和2~4滴高锰酸钾溶液，微热使试样溶解完全。待溶液冷却后，加入10mL高氯酸溶液（1+1），加热蒸至冒浓高氯酸白烟，冷却，加入30mL水，搅拌溶解盐类。将溶液移入125mL分液漏洞中，加水至50mL，对磷含量大于0.006%的试样，按表3-66稀释分取试液，置于125mL分液漏斗中，加入高氯酸溶液（1+9）至50mL。

向分液漏斗中加入3mL钼酸铵溶液，摇匀，放置10min，加入2mL正丁醇，震荡1min，加入15mL混合萃取剂，震荡2min，静置分层后，将有机相放入50mL容量瓶

中，向水相中再加入 15mL 混合萃取剂，震荡 2min，静置分层后，将有机相合并于容量瓶中。向容量瓶中加入 3～4mL 正丁醇，加入 4 滴氯化亚锡溶液，用正丁醇稀释至刻度，混匀，放置 15～20min，将部分溶液移入干燥的 2cm 比色皿中。

4）测量：以空白试验溶液为参比，于分光光度计波长 620nm 处测量其吸光度，从校准曲线上查出相应的磷量。

5）校准曲线的绘制：移取 0mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 的 2μg/mL 磷标准溶液，分别置于一组 125mL 分液漏斗中，加高氯酸溶液（1+9）至 50mL，以下按试样溶液进行操作。以试剂空白溶液为参比，于分光光度计波长 620nm 处测量其吸光度，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中磷的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{P}) = \frac{m_1 V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的磷量（μg）；

V_0——试液总体积（mL）；

m_0——试样的质量（g）；

V_1——分取试液的体积（mL）。

2. 正丁醇-三氯甲烷萃取分光光度法

（1）方法提要　试样经酸溶解，在硝酸介质中，正磷酸与钼酸铵生成的磷钼杂多酸可被正丁醇-三氯甲烷萃取，以氯化亚锡将磷钼杂多酸还原并反萃取至水相中，于分光光度计波长 680nm 处测量其吸光度。

本方法适用于镍基合金粉中磷含量的测定，测定范围为 0.001%～0.05%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）氢氧化钠、盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）。

2）钼酸铵溶液（100g/L）。

3）亚硝酸钠溶液（300g/L）。

4）硝酸（1+1）：将硝酸（1.42g/mL）煮沸 3～5min，驱尽氮的氧化物后配制。

5）柠檬酸溶液（100g/L）：用每 100mL 溶液中含有 3.5g 氢氧化钠的水溶液配制。

6）正丁醇-三氯甲烷混合液：1 份正丁醇和 3 份三氯甲烷混合。

7）氯化亚锡溶液（10g/L）：1g 氯化亚锡（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）溶于 8mL 盐酸（1.19g/L）中，用水稀释至 100mL，用时现配。

8）磷标准储存溶液：称取预先经 105～110℃烘干的 0.2195g 磷酸二氢钾基准试剂，溶于水中，加 10mL 硝酸（1.42g/mL），移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，储存于塑料瓶中。此溶液 1mL 含 50μg 磷。

9）磷标准溶液：移取 20.00mL 磷标准储存溶液置于 1000mL 容量瓶中，加 5mL 硝酸（1.42g/mL），用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1μg 磷。

（3）分析步骤

1）测定次数：平行测定两次，取其平均值。

2）试样量：称取 0.10 ~ 0.50g 试样，精确至 0.0001g。

3）空白试验：随同试样做空白试验。

4）测定

① 将试样置于 150mL 锥形瓶中，加入 15mL 盐酸（1.19g/mL）和 3mL 硝酸（1.42g/mL），加热溶解［难溶试样可滴加氢氟酸（1.15g/mL）助溶］。

② 加 5 ~ 10mL 高氯酸，加热蒸发至冒烟，将三价铬氧化至六价，滴加 2 ~ 3mL 盐酸（1.19g/mL）挥发除去大部分铬，继续冒烟，蒸至近干，冷却，加 15mL 硝酸溶液（1 + 1），加热溶解盐类，滴加亚硝酸钠溶液将高价铬还原至低价［含钨试样加 6mL 柠檬酸溶液，钨量为 10 ~ 20mg 时加 9mL，加入氢氧化钠至溶液呈碱性，加热使钨酸溶解，滴加硝酸溶液（1 + 1）至溶液呈酸性，冷却］，移入 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

③ 移取 20mL 试液置于 125mL 分液漏斗中，补加硝酸溶液（1 + 1）至溶液中含 8mL 硝酸溶液（1 + 1）。

④ 以水稀释至约 45mL，加 20mL 正丁醇-三氯甲烷混合液和 12mL 钼酸铵溶液（当试液中加 9mL 柠檬酸溶液时，应加 18mL 钼酸铵溶液），立即剧烈振荡 1min，待两相分层后，将有机相放入另一只盛有 15mL 氯化亚锡溶液的分液漏斗中，轻摇 15 次，待两相分层后，将水相移入 2 ~ 3cm 比色皿中。

⑤ 以水为参比，于分光光度计波长 680nm 处测量其吸光度，减去随同试样空白的吸光度，从校准曲线上查出相应的磷量。

5）校准曲线的绘制：移取 0mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、10.00mL 磷标准溶液，分别置于 125mL 分液漏斗中，加入 8mL 硝酸溶液（1 + 1），以下按“测定”中的⑤步进行操作。

以水为参比，于分光光度计波长 680nm 处测量其吸光度，减去试剂空白的吸光度，以磷量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中磷的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{P}) = \frac{m_1 V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的磷量（μg）；

V_1——分取试液的体积（mL）；

V_0——试液总体积（mL）；

m_0——称样量（g）。

五、硼的测定

在此介绍酸碱滴定法。

1. *方法提要*

试样用过氧化钠熔融，用盐酸酸化，用亚硫酸钠还原铬，用强碱分离铁、铬、镍

等元素。将溶液调至中性，用碳酸钡（钙）分离铝。用甘露醇与硼酸络合，定量释放出 H^+，用氢氧化钠标准溶液滴定硼量。

本方法适用于不含钨、钼的镍基合金粉中硼含量的测定，测定范围为 1.00% ~ 6.00%（质量分数）。

2. 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

1）过氧化钠、亚硫酸钠、氢氧化钠、碳酸钡钙、甘露醇、盐酸（1.19g/mL）、盐酸（1+20）。

2）氢氧化钠标准溶液[$c(NaOH)\approx0.05mol/L$]

① 配制：称取 2g 氢氧化钠置于 1000mL 烧杯中，加 10mL 氯化钡溶液（100g/L），煮沸 1 ~ 2min，以水稀释至 1000mL，混匀，静置，移取上清液置于塑料瓶中储存。

② 标定：称取 3 份 0.3000g 预先经 105 ~ 110℃烘 1h 并置于干燥器中冷却至室温的苯二甲酸氢钾基准试剂，分别置于 3 个 250mL 锥形瓶中，加 50mL 水溶解，加 2 滴或 3 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液刚呈稳定的微红色为终点。3 份溶液所消耗氢氧化钠标准溶液的体积差值应不超过 0.05mL，取其平均值。

氢氧化钠标准溶液的实际浓度的计算公式为

$$c_0=\frac{m_0\times10^3}{V_0\times204.2}$$

式中　c_0——氢氧化钠标准溶液的实际浓度（mol/L）；

m_0——苯二甲酸氢钾的质量（g）；

V_0——滴定所消耗氢氧化钠标准溶液的平均体积（mL）；

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量（g/mol）。

3）盐酸标准溶液[$c(HCl)\approx0.05mol/L$]

① 配制：移取 4.2mL 盐酸 1.19g/mL 置于 1000mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

② 标定：移取 3 份 25.00mL 盐酸标准溶液，分别置于 3 个 250mL 锥形瓶中，加 50mL 水，加 2 滴或 3 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液刚呈稳定的微红色为终点。3 份溶液所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积的差值应不超过 0.05mL，取其平均值。

盐酸标准溶液的实际浓度的计算公式为

$$c_1=\frac{c_0V_1}{V_2}$$

式中　c_1——盐酸标准溶液的实际浓度（mol/L）；

c_0——氢氧化钠标准溶液的实际浓度（mol/L）；

V_1——滴定所消耗氢氧化钠标准溶液的平均体积（mL）；

V_2——移取盐酸标准溶液的体积（mL）。

4）甲基红指示剂（1g/L）：称取 0.1g 甲基红置于 150mL 烧杯中，加 100mL 乙醇溶液（1+4）溶解。

5）酚酞指示剂（5g/L）：称取 0.5g 酚酞置于 150mL 烧杯中，加 100mL 乙醇溶解。

6）溴甲酚绿指示剂（1g/L）：称取 0.1g 溴甲酚绿置于 150mL 烧杯中，加 100mL 乙醇溶液（1+4）溶解。

3. 分析步骤

（1）试样　称取 0.50g 试样，精确至 0.0001g。

（2）测定次数　独立地进行再次测定，取其平均值。

（3）空白试验　随同试样做空白试验。

（4）测定

1）将试样置于预先放入 1g 氢氧化钠的镍坩埚中，加 4g 过氧化钠，用细金属丝搅匀，上面覆盖约 1g 过氧化钠，在 700℃马弗炉中熔融 5~10min，稍冷，置于 250mL 聚四氟乙烯烧杯中，用沸水浸出，洗净坩埚，加 20mL 盐酸（1.19g/mL），分批加入 5g 亚硫酸钠，摇动至铬全部被还原。将溶液倾入盛有 8g 氢氧化钠的 250mL 聚四氟乙烯烧杯中，充分摇动，待反应完全后冷却，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2）移取 100mL 上清液置于 400mL 聚四氟乙烯烧杯中，加 4 滴甲基红指示剂，用盐酸（1.19g/mL）调至红色并过量 2mL，加入 4g 碳酸钡（钙），煮沸至溶液呈黄色，继续低温蒸发至体积约为 50mL，冷却。将溶液过滤到 300mL 锥形瓶中，用热水洗滤纸和杯壁数次。

3）用盐酸溶液（1+20）调至溶液刚变为红色，加 2 滴溴甲酚绿指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液刚呈亮绿色，不计所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积。

4）加入 3g 甘露醇，搅拌至其溶解，加入 4 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈紫色，再加 1g 甘露醇，搅拌溶解，溶液的紫色不褪时再补加 10.00mL 氢氧化钠标准溶液并读取体积（V_1）。

5）用盐酸标准溶液仔细滴定至溶液刚呈亮绿色为终点，读取体积（V_2）。

4. 结果计算

试样中硼的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{B})=\frac{c_0(V_1-V_3)-c_1(V_2-V_4)K}{m_0}\times 10.81\times 10^{-3}\times 100\%$$

式中　c_0——氢氧化钠标准溶液的实际浓度（mol/L）；

c_1——盐酸标准溶液的实际浓度（mol/L）；

V_1——滴定试样溶液所消耗氢氧化钠标准溶液的体积（mL）；

V_2——返滴定试样溶液所消耗盐酸标准溶液的体积（mL）；

V_3——随同试样的空白溶液所消耗氢氧化钠标准溶液的体积（mL）；

V_4——返滴定随同试样的空白溶液所消耗盐酸标准溶液的体积（mL）；

K——上清液分取比例；

10.81——硼的摩尔质量（g/mol）；

m_0——试样的质量（g）。

六、铬的测定

在此介绍过硫酸铵氧化滴定法。

（1）方法提要　试样用酸溶解，在硫酸-磷酸介质中，以硝酸银为催化剂，用过硫酸铵将三价铬氧化成六价，用硫酸亚铁铵溶液滴定铬量。

本方法适用于镍基合金粉中铬含量的测定，测定范围为 2.00%~30.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、磷酸（1.67g/mL）、硫酸（1+1）。

2）过硫酸铵溶液（250g/L）：用时现配。

3）硫酸锰溶液（5g/L）。

4）氯化钠溶液（5g/L）。

5）二苯胺磺酸钠溶液（2g/L）。

6）N-苯代邻氨基苯甲酸溶液（2g/L）：称取 0.2g N-苯代邻氨基苯甲酸溶于 100mL 碳酸钠水溶液中（含碳酸钠 0.2g），加热溶解。

7）硝酸银溶液（10g/L）：称取 1g 硝酸银溶于水中，加数滴硝酸（1.42g/mL）并用水稀释至 100mL，混匀，储存于棕色瓶中。

8）重铬酸钾标准溶液：称取 5.6582g 基准重铬酸钾（预先经 105℃烘干 1h，置于干燥器中，冷却至室温），置于 300mL 烧杯中，用水溶解，移入 2000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 铬。

9）硫酸亚铁铵标准溶液

① 配制：称取 10g 硫酸亚铁铵，加入适量水及 100mL 硫酸溶液（1+1）溶解后，移入 1000mL 容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。此溶液使用时需标定。

② 标定：移取 25.00mL 重铬酸钾标准溶液 3 份分别置于 500mL 烧杯中，加 4mL 磷酸（1.67g/mL）、30mL 硫酸溶液（1+1），用水稀释至 200mL。用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加 3 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液，继续滴定至溶液由玫瑰红色变为亮绿色为终点。3 份铬标准溶液所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积差不超过 0.05mL，取其平均值。

硫酸亚铁铵标准溶液对铬的滴定度为

$$T=\frac{\rho V_0}{V_1}\times 10^{-3}$$

式中　T——硫酸亚铁铵标准溶液对铬的滴定度（g/mL）；

ρ——重铬酸钾标准溶液的质量浓度（mg/mL）；

V_1——滴定所消耗硫酸亚铁铵溶液的体积（mL）。

（3）分析步骤

1）测定次数：平行测定两次，取其平均值。

2）试样量：称取 0.20~0.50g 试样，精确至 0.0001g。

3）测定：将试样置于500mL烧杯中，加15mL盐酸（1.19g/mL）、2mL硝酸（1.42g/mL），低温加热［难溶试样可滴加氢氟酸（1.15g/mL）助溶］溶解。加4mL（钨含量高的试样加6mL）磷酸（1.67g/mL）、8mL硫酸溶液（1+1），蒸发至冒硫酸烟，滴加硝酸（1.42g/mL）氧化直至碳化物完全破坏为止，继续蒸发至冒硫酸烟，冷却。

加水至约100mL，低温加热使盐类溶解，用水稀释至200mL左右，加入5mL硝酸银溶液和20mL过硫酸铵溶液，煮沸至铬全部被氧化（有高锰酸的红色出现，表示铬已被全部氧化，若样品中锰含量过低，则可加入1滴硫酸锰溶液氧化），继续煮沸5min，加入5mL氯化钠溶液，煮沸至红色消失（若红色不消失，则需再补加氯化钠溶液），继续煮沸8~10min，使氯化银沉淀凝聚下沉，取下，以流水冷却至室温。

用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加3滴N-苯代邻氨基苯甲酸溶液（含钨试样，再加2滴二苯胺磺酸钠），继续滴定至溶液由玫瑰红色转变为亮绿色为终点。

（4）结果计算　试样中铬的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cr})=\frac{TV_2}{m_0}\times 100\%$$

式中　T——硫酸亚铁铵标准溶液对铬的滴定度（g/mL）；

V_2——滴定所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

m_0——称样量（g）。

注意：含钒时，计算结果需进行校正，1%的钒量相当于0.34%的铬量。

七、锰的测定

在此介绍高碘酸钠（钾）氧化分光光度法。

（1）方法提要　试样经酸溶解后，在硫酸、磷酸介质中，用高碘酸钠（钾）将锰氧化至七价，于分光光度计波长530nm处测量其吸光度。

本方法适用于镍基合金粉中锰含量的测定，测定范围为0.01%~2.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、硫酸（1+1）、亚硝酸钠溶液（10g/L）。

2）磷酸-高氯酸混合酸：3份磷酸（1.69g/mL）和1份高氯酸（1.67g/mL）混合。

3）高碘酸钠（钾）溶液（50g/L）：称取5g高碘酸钠（钾）置于250mL烧杯中，加60mL水、20mL硝酸（1.42g/mL），温热溶解，冷却，用水稀释至100mL。

4）锰标准溶液A：称取0.5000g电解锰（质量分数大于或等于99.9%）［电解锰处理方法：将电解锰放在硫酸溶液（1+19）中清洗，待将表面上的氧化锰洗净后取出，立即用蒸馏水反复洗涤，再用无水乙醇洗4次或5次，取出，放在干燥器中干燥后备用］置于250mL烧杯中，加20mL硝酸溶液（1+3），加热溶解，煮沸驱尽氮的氧

化物，取下，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含500μg锰。

5）锰标准溶液B：移取20mL锰标准溶液置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg锰。

6）不含还原物质的水：将去离子水（或蒸馏水）加热煮沸，每升用10mL硫酸溶液（1+3）酸化，加几粒高碘酸钠（钾），继续加热煮沸几分钟，冷却后备用。

7）亚硝酸钠溶液（10g/L）。

（3）分析步骤

1）测定次数：平行测定两次，取其平均值。

2）试样量：称取0.10~0.50g试样，精确至0.0001g。

3）测定：将试样置于150mL锥形瓶中，加15mL盐酸（1.19g/mL）和2mL硝酸（1.42g/mL），低温加热溶解［难溶试样可滴加氢氟酸（1.15g/mL）助溶］。

加10mL磷酸-高氯酸混合酸，加热蒸发至冒高氯酸烟（含铬试样需将铬氧化），稍冷，加10mL硫酸溶液（1+1），用水稀释至约40mL，加10mL高碘酸钠（钾）溶液，加热煮沸并保持2~3min（防止试液溅出），冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用不含还原物质的水稀释至刻度，混匀。

移取部分显色溶液置于1~3cm吸收皿中，向剩余的显色液中边摇动边滴加亚硝酸钠溶液至紫色刚好褪去，移取其溶液置于另一吸收皿中作为参比液，于分光光度计波长530nm处，测量其吸光度，从校准曲线上查出相应的锰量。

4）校准曲线的绘制：移取0mL、0.50mL、2.00mL、4.00mL、8.00mL、10.00mL的100μg/mL锰标准溶液（锰的质量分数大于0.5%时，移取0mL、2.00mL、2.50mL、3.00mL、3.50mL、4.00mL的500μg/mL锰标准溶液），分别置于一组150mL锥形瓶中，以下按试样溶液显色。于分光光度计波长530nm处测量其吸光度，以锰量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中锰的质量分数的计算公式为：

$$w(\mathrm{Mn}) = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-6}}{m_0} \times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的锰量（μg）；

m_2——从校准曲线上查得的空白溶液中的锰量（μg）；

m_0——称样量（g）。

八、钴的测定

在此介绍亚硝基R盐分光光度法。

（1）方法提要　试样用酸分解，在柠檬酸铁、亚硝酸钠存在的情况下，当溶液pH为5.5~7.5时，二价钴迅速被氧化至三价，与亚硝基R盐形成红色络合物，于分光光度计波长530nm处测量其吸光度。

本方法适用于镍基合金粉中钴含量的测定，测定范围为0.10%~3.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、硫酸（1+1）。

2）硫酸-磷酸混合酸：150mL硫酸（1.84g/mL）边搅拌边注入700mL水中，再加入150mL磷酸（1.69g/mL），混匀。

3）氨性柠檬酸铵溶液（250g/L）：称取62.5g柠檬酸铵置于400mL烧杯中，加200mL水溶解，加5mL氢氧化铵（0.90g/mL），用水稀释至250mL，混匀。

4）亚硝酸钠溶液（5g/L）。

5）1-亚硝基-2-萘酚-3，6-二磺酸钠（亚硝基R盐）溶液（5g/L）：用时现配。

6）钴标准储存溶液：称取0.1000g纯钴［w(Co)≥99.9%］置于250mL烧杯中，加15mL硫酸溶液（1+1），盖上表面皿，加热溶解，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg钴。

7）钴标准溶液A：移取50.00mL钴标准储存溶液，置于250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含20μg钴。

8）钴标准溶液B：移取25.00mL钴标准储存液，置于250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含10μg钴。

（3）分析步骤

1）测定次数：平行测定两次，取其平均值。

2）试样量：称取0.20g试样，精确至0.0001g。

3）测定：将试样置于100mL烧杯中，加入10mL盐酸（1.19g/mL）和2mL硝酸（1.42g/L），低温加热溶解［可加几滴氢氟酸（1.15g/mL）助溶］，加10mL硫酸-磷酸混合酸，继续加热蒸发至冒硫酸烟1~2min，取下稍冷，加20mL水，微热溶解盐类，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。移取5mL试液两份，分别置于50mL容量瓶中。

显色溶液：一份加10mL氨性柠檬酸铵溶液、1mL亚硝酸钠溶液、5mL亚硝基R盐溶液，混匀，放置1min，加10mL硫酸溶液（1+1），在沸水浴中加热30s，取下，用流水冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。

参比溶液：一份加10mL氨性柠檬酸铵溶液和10mL硫酸溶液（1+1），混匀，加5mL亚硝基R盐溶液，用流水冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。

将显色溶液及参比溶液移入1~3cm吸收皿中，以参比溶液为参比，于分光光度计波长530nm处测量其吸光度，从校准曲线上查出相应的钴量。

4）校准曲线的绘制：称取不含钴的纯铁一份（其量相应于称样量）代替试样，按试样溶液制备。移取六份5mL溶液，分别置于一组50mL容量瓶中，移取0mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、10.00mL的10μg/mL钴标准溶液（试样中钴的质量分数大于1.00%时，移取0mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL的20μg/mL钴标准溶液），分别置于上述一组容量瓶中，以下按试样溶液显色。

将显色溶液移入1~3cm吸收皿中，以标准系列中的零含量溶液为参比，于分光光度计波长530nm处测量其吸光度，以钴量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中钴的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Co}) = \frac{(m_1 - m_2)V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的试样溶液中的钴量（μg）；

m_2——从校准曲线上查得的空白试液中的钴量（μg）；

V_1——分取试样溶液的体积（mL）；

V_0——试样溶液的总体积（mL）；

m_0——称样量（g）。

九、铜的测定

1. 新亚铜灵-三氯甲烷萃取分光光度法

（1）方法提要　试样经酸溶解，在柠檬酸存在的情况下，以盐酸羟胺还原铜至一价，在 pH =5～6 时，新亚铜灵与铜生成不溶性络合物，用三氯甲烷萃取，于分光光度计波长 456nm 处测量其吸光度。

本方法适用于镍基合金粉中铜含量的测定，测定范围为 0.010%～1.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、无水乙醇、盐酸（1+1）。-邻菲罗啉

2）2，9-二甲基-1，10-邻菲罗啉（新亚铜灵）乙醇溶液（1g/L）：称取 1g 新亚铜灵溶于 1000mL 无水乙醇中，储存于棕色瓶中。

3）铜标准储存溶液：称取 0.1000g 纯铜［w(Cu)≥99.99%］置于 250mL 烧杯中，加 20mL 水、10mL 硝酸（1.42g/mL），盖上表面皿，微热溶解，加 5mL 高氯酸，继续加热蒸发至冒高氯酸烟，稍冷，加水溶解盐类，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 100μg 铜。

4）铜标准溶液：移取 50.00mL 铜标准储存溶液置于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 10μg 铜。

5）三氯甲烷。

6）柠檬酸钠溶液（300g/L）。

7）盐酸羟胺溶液（100g/L）。

（3）分析步骤

1）测定次数：平行测定两次，取其平均值。

2）试样量：铜含量为 0.01%～0.10% 时称取 0.5g 试样，铜含量为 0.10%（大于)～1.00% 时称取 0.25g 试样，精确至 0.0001g。

3）空白试验：随同试样做空白试验。

4）测定：将试样置于 150mL 烧杯中，加入 15mL 盐酸（1.19g/mL），盖上表面皿，低温加热溶解后，待试样大部分溶解后，加 5mL 硝酸（1.42g/mL)[难溶试样滴加氢氟酸（1.15g/mL）助溶]，继续加热至试样全部溶解，加 10mL 高氯酸，蒸发至冒高氯酸烟，待铬全部氧化成六价后，滴加盐酸（1.19g/mL）将铬挥散除去，将高氯酸残留量控制在 1mL，稍冷，加 20mL 水，加热溶解盐类，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，

用水稀释至刻度，混匀。试液中若有沉淀析出，则必须放置澄清或进行干过滤。

移取10.00mL试液（铜质量分数在0.5%以上时移取5.00mL），置于125mL分液漏斗中，用水稀释至体积约25mL，加10mL柠檬酸钠溶液、5mL盐酸羟胺溶液、5mL新亚铜灵溶液（每加一种溶液均需混匀），加15mL三氯甲烷，振荡1min，静置分层后，将有机相通过脱脂棉过滤于干燥并盛有5mL无水乙醇的25mL容量瓶中，于分液漏斗中再加5mL三氯甲烷，振荡30s，静置分层后，将有机相通过脱脂棉过滤合并于25mL容量瓶中，以无水乙醇稀释至刻度，混匀。

将显色液移入吸收皿中（铜质量分数为0.10%~1.00%时，用1cm比色皿；铜质量分数为0.01%~0.10%时，用3cm吸收皿），以随同试样空白溶液为参比，于分光光度计波长456nm处测量吸光度，从校准曲线上查出相应的铜量。

5）校准曲线的绘制：试样中铜的质量分数为0.01%~0.10%时，移取0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL铜标准溶液（当铜质量分数为0.10%~1.00%时，移取0mL、2.50mL、5.00mL、7.50mL、10.00mL、12.50mL铜标准溶液），分别置于一组125mL分液漏斗中，加水稀释至体积约为25mL，以下按试样溶液进行操作。

将部分显色液移入1cm或3cm吸收皿中，以标准系列中零含量溶液为参比，于分光光度计波长456nm处测量吸光度。以铜量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中铜的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cu})=\frac{(m_1-m_2)V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的试样溶液中的铜量（μg）；

m_2——从校准曲线上查得的空白溶液中的铜量（μg）；

V_1——分取试样溶液的体积（mL）；

V_0——试样溶液总体积（mL）；

m_0——称样量（g）。

2. 硫代硫酸钠碘量法

（1）方法提要　试样经酸溶解，在硫酸介质中铜与硫代硫酸钠生成硫化亚铜沉淀，与铁、铬、锰等干扰元素分离，将沉淀灼烧成氧化铜，用焦硫酸钾熔融，在乙酸介质中加入碘化钾，游离出的碘，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定铜量。

本方法适用于镍基合金粉中铜含量的测定，测定范围为1.00%~5.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）焦硫酸钾。

2）碘化钾。

3）氟化铵。

4）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、冰

乙酸（1.05g/mL）、硫酸（1+1）、氨水（1+1）。

5）硫代硫酸钠溶液（500g/L）。

6）硫氰酸铵溶液（200g/L）。

7）淀粉溶液（10g/L）：称取1g可溶性淀粉与蒸馏水调成糊状，倾入80mL沸水中，煮沸至淀粉全部溶解，冷却后稀释至100mL，混匀。用时现配。

8）铜标准溶液：称取1.0000g纯铜［w(Cu)>99.99%］，加20mL水、10mL硝酸（1.42g/mL），加热溶解，加10mL硫酸（1.84g/mL），蒸发冒硫酸烟1min，冷却，用水溶解盐类，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铜。

9）硫代硫酸钠标准溶液［$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ =0.01mol/L］

① 配制：称取2.48g硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）溶于煮沸后冷却的蒸馏水中，加0.2g无水碳酸钠，溶解完全后用煮沸并经冷却的蒸馏水稀释至1000mL，混匀，储存于棕色瓶中，放置8~14天后标定使用。

② 标定：移取20.00mL铜标准溶液3份，分别置于3只300mL锥形瓶中，加30mL水，滴加氨水（1+1）至溶液呈现蓝色，再滴加冰乙酸使蓝色消失并过量2mL，加3g碘化钾，混匀，于暗处放置2min，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加5mL淀粉溶液、10mL硫氰酸铵溶液，继续用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈乳白色。

硫代硫酸钠标准溶液对铜的滴定度为

$$T = \frac{\rho V_1}{V_0}$$

式中　T——硫代硫酸钠标准溶液对铜的滴定度（g/mL）；

ρ——铜标准溶液的质量浓度（g/mL）；

V_0——滴定所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积（mL）；

V_1——移取铜标准溶液的体积（mL）。

（3）分析步骤

1）测定次数：平行测定两次，取其平均值。

2）试样量：铜的质量分数为1.00%~3.00%时称取1.0g试样，铜的质量分数为3.00%~5.00%时称取0.5g试样，精确至0.0001g。

3）空白试验：随同试样做空白试验。

4）测定：将试样置于500mL烧杯中，加入15mL盐酸（1.19g/mL）、2mL硝酸（1.42g/mL），低温加热溶解（难溶试样可加0.5g氟化铵助溶），待试样全部溶解后加20mL磷酸（1.69g/mL）、20mL硫酸溶液（1+1），继续加热蒸发至冒硫酸烟，冷却，加250~300mL水，溶解盐类，在不断搅拌下加60~80mL硫代硫酸钠溶液，煮沸约10min，使沉淀凝聚，待溶液清晰。

以中速滤纸过滤，用热水将沉淀全部转至滤纸上，用水洗涤沉淀及滤纸5~7次，将滤纸连同沉淀置于瓷坩埚中，灰化，在500~550℃灼烧10min，冷却，加4~5g焦硫酸钾，加热熔融，冷却，将坩埚放入300mL烧杯中，加20mL热水，滴加几滴硫酸，

加热浸出熔块，待熔块溶解，用水洗出坩埚，冷却。

加0.5g氟化铵，滴加氨水（1+1）至溶液呈现蓝色，加3mL冰乙酸和3g碘化钾，在暗处放置2min，立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加5mL淀粉溶液、10mL硫氰酸铵溶液，继续用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液由蓝色转为乳白色为终点。

（4）结果计算　试样中铜的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cu})=\frac{T(V_3-V_2)}{m}\times100\%$$

式中　T——硫代硫酸钠标准溶液对铜的滴定度（g/mL）；

V_2——滴定空白溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积（mL）；

V_3——滴定试液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积（mL）；

m——称样量（g）。

十、钼的测定

在此介绍硫氰酸盐分光光度法。

（1）方法提要　试样用酸溶解，在硫酸介质中，用抗坏血酸将钼还原成五价，使钼与硫氰酸盐生成橙红色络合物，于分光光度计波长470nm处测量其吸光度。

本方法适用于镍基合金粉中钼量的测定，测定范围为0.50%～5.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、硫酸（1+1）、磷酸（1+1）。

2）硫氰酸铵溶液（100g/L）。

3）抗坏血酸溶液（100g/L）：用时现配。

4）硫酸铁溶液（5g/L）：称取0.5g硫酸铁［$Fe_2(SO_4)_3\cdot xH_2O$］溶于水中，加10mL硫酸溶液（1+1），用水稀释至100mL。

5）钼标准储存溶液：称取0.2000g纯钼［$w(\mathrm{Mo})\geqslant99.9\%$］置于250mL烧杯中，加20mL硫酸溶液（1+1），在加热情况下，滴加硝酸（1.42g/mL）溶解，继续加热至冒硫酸烟，冷却，加入20mL水，加热使盐类溶解，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含200μg钼。

6）钼标准溶液：移取25.00mL钼标准储存溶液，置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含50μg钼。

（3）分析步骤

1）测定次数：平行测定两次，取其平均值。

2）试样量：称取0.1～0.5g试样，精确至0.0001g。

3）空白试验：随同试样做空白试验。

4）测定：将试样置于250mL烧杯中，加15mL盐酸（1.19g/mL）、2mL硝酸（1.42g/mL），加热溶解［难溶试样滴加氢氟酸（1.15g/mL）助溶］，加10mL磷酸溶液（1+1）、10mL硫酸溶液（1+1），继续加热至冒硫酸烟1～2min，冷却，加30mL

水，加热使盐类溶解，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

移取5.00mL试液两份，分别置于两个50mL容量瓶中，若移取的试液中铁量不足4mg，则补加硫酸铁溶液至铁量约为4mg。

显色溶液：于一份溶液中加6mL硫酸溶液（1+1）、10mL水、10mL硫氰酸铵溶液、10mL抗坏血酸溶液，以水稀释至刻度，混匀。

参比溶液：于另一份溶液中加6mL硫酸溶液（1+1）、10mL水、10mL抗坏血酸溶液，以水稀释至刻度，混匀。

放置20min以上，用1~2cm吸收皿，以参比溶液为参比，于分光光度计波长470nm处测量其吸光度，从校准曲线上查出相应的钼量。

5）曲线的绘制：移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL钼标准溶液，分别置于一组50mL容量瓶中，加入4mL硫酸铁溶液、1mL磷酸溶液（1+1）、6mL硫酸溶液（1+1）。标准系列中零含量溶液按参比溶液进行处理。

放置20min以上，用1~2cm吸收皿，以参比溶液为参比，于分光光度计波长470nm处测量其吸光度。以钼量为横坐标，以吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中钼的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mo})=\frac{(m_1-m_2)V_0\times10^{-6}}{m_0V_1}\times100\%$$

式中　V_0——试样溶液总体积（mL）；

V_1——移取试样溶液体积（mL）；

m_1——从校准曲线上查得的试样溶液中的钼量（μg）；

m_2——从校准曲线上查得的空白试液中的钼量（μg）；

m_0——称样量（g）。

十一、钨的测定

在此介绍辛可宁称量法。

（1）方法提要　试样经酸溶解，在盐酸溶液中，经硝酸氧化，钨形成钨酸沉淀，加入辛可宁使钨酸沉淀完全，经过滤，灼烧，用氢氟酸挥发除硅，再灼烧，称量，即为不纯氧化钨质量。用碳酸钠熔融，过滤，滤液测定三氧化钼量，不溶残渣灼烧称量，从不纯氧化钨质量中减去这些氧化物质量，即为纯的三氧化钨的质量。

本方法适用于镍基合金粉中钨含量的测定，测定范围为1%~15%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）无水碳酸钠。

2）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、高氯酸（1.69g/mL）、盐酸（1+1）、硫酸（1+1）、磷酸（1+1）、氨水（1+1）。

3）硫酸铜溶液（10g/L）。

4）碳酸铵溶液（50g/L）。

5）柠檬酸铵溶液（500g/L）。

6）硫氰酸铵溶液（500g/L）。

7）硫脲溶液（50g/L）：称取5g硫脲溶于100mL沸水中。

8）辛可宁溶液（125g/L）：称取12.5g辛可宁，用盐酸溶液（1+1）溶解并稀释至100mL。

9）辛可宁洗涤溶液（3.75g/L）：移取30mL辛可宁溶液，用水稀释至1000mL。

10）钼标准储存溶液：称取0.2000g纯钼［w(Mo)≥99.99%］，加少量硝酸（1.42g/mL）溶解，加10mL硫酸溶液（1+1），加热至冒硫酸烟，冷却，用水溶解后移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含200μg钼。

11）钼标准溶液：移取25.00mL钼标准储存溶液，置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含50μg钼。

（3）分析步骤

1）测定次数：平行测定两次，取其平均值。

2）试样量：称取0.5~1.0g试样，精确至0.0001g。

3）空白试验：随同试样做空白试验。

4）测定

① 将试样置于400mL烧杯中，加入50mL盐酸溶液（1+1），低温加热溶解，慢慢滴加硝酸（1.42g/mL）至试样完全溶解［难溶试样可滴加氢氟酸（1.15g/mL）助溶］，加15~20mL高氯酸，加热蒸发至冒高氯酸烟，将铬氧化成六价。滴加2~3mL盐酸（1.19g/mL）将铬挥散除去，继续加热冒高氯酸烟，稍冷，加入30mL盐酸溶液（1+1），加热溶解盐类，加入130mL水，微沸1h，慢慢加入5mL辛可宁溶液，充分搅拌后在70~80℃保温4h或放置过夜。

② 用带有少量纸浆的致密定量滤纸过滤，用热的辛可宁洗涤溶液洗涤沉淀10次以上，将沉淀及滤纸置于铂坩埚中，灰化，于750~800℃的马弗炉内灼烧40min，取出冷却，用水湿润沉淀，加2滴硫酸溶液（1+1），加2~3mL氢氟酸（1.15g/mL），小心加热蒸发至冒尽硫酸白烟为止，再于750~800℃的马弗炉中灼烧30min，取出，置于干燥器中冷却至室温，称量，再灼烧至恒量，即为坩埚及不纯三氧化钨的质量。

注意：若原烧杯壁沾有钨酸未能洗净，则可用氨水（1+1）湿润过的滤纸片擦下，一并放入铂坩埚中。

③ 于坩埚中加入5g无水碳酸钠，熔融，冷却，置于200mL烧杯中，用热水浸取，加热溶解熔块，洗净坩埚后取出，将溶液煮沸并在70~80℃保温1~2h，用带有少量纸浆的致密定量滤纸过滤于100mL容量瓶中，以热碳酸铵溶液洗涤沉淀和滤纸10次，再用热水洗1次或2次，冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。溶液供测定钼用。

④ 将沉淀及滤纸置于原铂坩埚中，灰化后，于750~800℃的马弗炉中灼烧30min，取出，置于干燥器中冷却至室温，称量，并灼烧至恒量，即为坩埚及铁钛等氧化物的质量。

5）钼的校正

① 移取5mL滤液两份，分别置于50mL容量瓶中（取量视钼量而定）。

② 显色溶液：于一份溶液中加2mL柠檬酸铵溶液，用硫酸溶液（1+1）酸化并过

量5mL，加2mL硫酸铜溶液、10mL硫脲溶液、2mL硫氰酸铵溶液，混匀，用水稀释至刻度，混匀。

③ 参比溶液：于另一份溶液中，除不加硫氰酸铵溶液外，其余按显色溶液进行操作。

④ 放置15min后，以参比溶液为参比，于分光光度计波长470nm处测量其吸光度，从校准曲线上查出相应的钼量，并换算成三氧化钼的质量。

6）校准曲线的绘制：移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL钼标准溶液，除标准系列中零含量溶液按参比溶液进行操作外，其余按显色溶液进行操作。以参比溶液为参比，于分光光度计波长470nm处测量其吸光度。以钼量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中钨的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{W})=\frac{(m_1-m_2-m_3)\times 0.7930}{m_0}\times 100\%$$

式中　m_1——坩埚及不纯氧化钨质量（g）；

m_2——坩埚及铁、钛等氧化物质量（g）；

m_3——三氧化钼质量（g）；

m_0——称样量（g）；

0.7930——三氧化钨换算成钨的系数。

十二、火焰原子吸收光谱法测定镍中镉、钴、铜、锰、铅、锌的含量

（1）方法提要　试样用硝酸分解，在稀硝酸介质中，使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪上，按表3-67所列波长测量各元素的吸光度。

本方法适用于镍中镉、钴、铜、锰、铅、锌含量的同时测定，也可用于其中一个元素的独立测定。测定范围见表3-67。

表3-67　测定范围和波长

元　素	质量分数（%）	波长/nm
镉	0.0002～0.003	228.8
铜	0.001～0.30	w(Cu)≤0.01时为324.7；w(Cu)>0.01时为327.4
铅	>0.0015～0.007	217.0
钴	0.001～1.00	w(Co)≤0.01时为240.7；w(Co)>0.01时为241.2
锰	0.0008～0.002	279.5
锌	0.0008～0.008	213.9

（2）主要试剂

1）金属镍（镉、钴、铜、锰、铅、锌的质量分数分别小于0.0001%）。

2）金属镉、钴、铜、锰、铅、锌（质量分数大于或等于99.9%）。

3）硝酸（1.42g/mL，优级纯）、硝酸（1+1）、硝酸（1+19）。

4）镉、钴、铜、锰、铅、锌标准储存溶液：称取镉、钴、铜、锰、铅、锌各1.0000g，分别置于一组400mL烧杯中，各加入40mL硝酸溶液（1+1），盖上表面皿，加热至完全溶解，微沸驱除氮的氧化物，取下，用水清洗表面皿及杯壁，冷至室温，分别移入各盛有160mL硝酸溶液（1+1）的1000mL容量瓶中，以水定容。上述溶液1mL分别含1mg镉、1mg钴、1mg铜、1mg锰、1mg铅、1mg锌。

5）混合标准溶液A：分别移取20.00mL镉、钴、铜、锰、铅标准储存溶液、10.00mL锌标准储存溶液，置于盛有160mL硝酸溶液（1+1）的1000mL容量瓶中，以水定容。此溶液1mL分别含20μg镉、20μg钴、20μg铜、20μg锰、20μg铅、10μg锌。

6）混合标准溶液B：移取50.00mL钴、铜标准储存溶液和5.00mL锌标准储存溶液，置于500mL容量瓶中，以水定容。此溶液1mL分别含100μg钴、100μg铜和10μg锌。

（3）仪器　原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔火焰燃烧器，镉、钴、铜、锰、铅、锌空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

（4）分析步骤

1）试样量：按表3-68称取试样，精确至0.0001g。

表3-68　称样量

被测元素质量分数	试样量/g	加入硝酸（1+1）体积/mL
镉、钴、铜、锰、铅含量均小于或等于0.01%	5.00	60
锌含量小于或等于0.005%	5.00	60
锌含量大于0.005	2.00	20
钴、铜含量为0.01%（大于）~0.25%	2.00	20

2）试样的处理

① 空白试验：用同批硝酸溶解纯镍和试样，以系列标准溶液中的零含量溶液，分别作为与试液相同基体含量的试样空白。

② 测定：将试样置于400mL烧杯中，加入足够的水覆盖试样，按表3-68要求分次加入硝酸溶液（1+1）溶解试样，加热至完全溶解，微沸驱除氮的氧化物，蒸发至稠浆状，加20mL硝酸溶液（1+1）和100mL水，加热至盐类完全溶解，冷却至室温，移入200mL容量瓶中，以水定容。

注意：钴或铜的质量分数大于0.25%时，可用硝酸溶液（1+19）进一步稀释试液。标准溶液中镍的含量与试液中镍的含量一致。

使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪上，按表3-67所列波长与标准溶液系列同时以硝酸溶液（1+19）调零，测量试液吸光度，减去试样空白的吸光度，从校准曲线上查出相应元素的含量。

3）校准曲线的绘制

① 镉、钴、铜、锰、铅的质量分数小于或等于 0.01%，锌的质量分数小于 0.005% 的工作曲线。分别称取 7 份金属镍 5.00g 置于 500mL 烧杯中，按试样溶液处理，分别移入 200mL 容量瓶中。分别移取 0mL、2.00mL、5.00mL、10.00mL、15.00mL、20.00mL、25.00mL 混合标准溶液 A，置于上述溶液中，以水定容。该系列标准溶液中镉、钴、铜、锰、铅的质量浓度分别为 0μg/mL、0.2μg/mL、0.5μg/mL、1μg/mL、1.5μg/mL、2μg/mL、2.5μg/mL，锌的质量浓度分别为 0μg/mL、0.1μg/mL、0.25μg/mL、0.5μg/mL、0.75μg/mL、1μg/mL，1.25μg/mL。

在与试样测定相同的条件下测量系列标准溶液的吸光度，减去零含量溶液的吸光度，以被测元素的含量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

② 钴、铜质量分数大于 0.01%、锌质量分数大于 0.005% 的工作曲线。分别称取 7 份金属镍 5.00g 置于一组 500mL 烧杯中，按试样溶液处理，分别移入一组 200mL 容量瓶中，分别移取 0mL、5.00mL、10.00mL、20.00mL、30.00mL、40.00mL、50.00mL 混合标准溶液 B 置于上述溶液中，以水定容。该系列标准溶液中钴、铜的质量浓度分别为 0μg/mL、2.5μg/mL、5μg/mL、10μg/mL、15μg/mL、20μg/mL、25μg/mL，锌的质量浓度分别为 0μg/mL、0.25μg/mL、0.5μg/mL、1.0μg/mL、1.5μg/mL、2.0μg/mL、2.5μg/mL。

在与试样测定相同的条件下测量系列标准溶液的吸光度，减去零含量溶液的吸光度，以被测元素的含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（5）结果计算　试样中被测元素的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{X})=\frac{\rho V\times 10^{-6}}{m}\times 100\%$$

式中　X——被测元素（镉、钴、铜、锰、铅、锌）；

ρ——从校准曲线上查得的被测元素的质量浓度（μg/mL）；

V——试液总体积（mL）；

m——试样的质量（g）。

十三、电热原子吸收光谱法测定镍中砷、锑、铋、锡、铅的含量

（1）方法提要　试样用硝酸分解，将一定体积的溶液引入电热原子化器中，用原子吸收光谱仪，在各元素的特征波长处，分别测量各个元素的吸光度。

本方法适用于镍中砷、锑、铋、锡、铅含量的测定，测定范围为 0.0002%～0.0030%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）高纯金属镍（铁的质量分数小于或等于 0.0005%，砷、锑、铋、锡、铅的质量分数均小于 0.0001%）。

2）硝酸（1.42g/mL，高纯）、硝酸（1+1）、硝酸（1+19）。

3）各单元素标准储存溶液

① 铅标准储存溶液：称取 0.2000g 金属铅［$w(\mathrm{Pb})\geqslant 99.95\%$］置于 150mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（1+1），盖上表面皿，于电热板上低温加热至完全溶解，煮

沸驱除氮的氧化物，取下，冷至室温，移入盛有20mL硝酸溶液（1+1）的200mL容量瓶中，以水定容。此溶液1mL含1mg铅。

② 铋标准储存溶液：称取0.2000g金属铋［w(Bi)≥99.95%］置于150mL烧杯中，加入20mL硝酸溶液（1+1），盖上表面皿，于电热板上低温加热至完全溶解，煮沸驱除氮的氧化物，取下，冷至室温，移入盛有20mL硝酸溶液（1+1）的200mL容量瓶中，以水定容。此溶液1mL含1mg铋。

③ 砷标准储存溶液：称取0.2000g单体砷［w(As)≥99.95%］置于150mL烧杯中，加入20mL硝酸溶液（1+1），盖上表面皿，于电热板上低温加热至完全溶解，煮沸驱除氮的氧化物，取下，冷至室温，移入盛有20mL硝酸溶液（1+1）的200mL容量瓶中，以水定容。此溶液1mL含1mg砷。

注意：若单体砷表面氧化，则可用40g/L氢氧化钠溶液浸泡至出现金属光泽后取出，用蒸馏水清洗后再用无水乙醇去除水分，用滤纸吸干后称量。

④ 锑标准储存溶液：准确称取0.2740g酒石酸锑钾［$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$］置于150mL烧杯中，加50mL水溶解，移入100mL容量瓶中，以水定容。此溶液1mL含1mg锑。

⑤ 锡标准储存溶液：称取0.1000g金属锡［w(Sn)≥99.95%］置于100mL塑料瓶中，加入1mL硝酸（1.42g/mL）、1mL氢氟酸（1.13g/mL），溶解后移入100mL容量瓶中，以水定容，立即移入干燥的塑料瓶中。此溶液1mL含1mg锡。

4）铅、铋、砷、锑、锡混合标准溶液

① 混合标准溶液A：分别移取10.00mL各元素标准储存溶液，置于盛有100mL硝酸溶液（1+1）的1000mL容量瓶中，以水定容。此溶液1mL分别含有10μg铅、铋、砷、锑、锡。

② 混合标准溶液B：移取10.00mL混合标准溶液A，置于盛有10mL硝酸溶液（1+1）的100mL容量瓶中，以水定容。此溶液1mL分别含有1μg铅、铋、砷、锑、锡（用时现配）。

5）镍溶液（40mg/mL）：称取10.00g高纯金属镍，置于500mL烧杯中，加适量水，分数次加入140mL硝酸溶液（1+1），放置，待剧烈反应停止后，加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，冷却，用预先以硝酸溶液（1+1）洗过的致密滤纸过滤于250mL容量瓶中，用水洗涤滤纸，以水定容。此溶液约含体积分数为5%的硝酸。

（3）仪器　原子吸收光谱仪（具有塞曼扣除背景功能），配有电热原子化器，附铅、铋、砷、锑、锡空心阴极灯或无极放电灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

（4）分析步骤

1）试样量：称取0.5000g试样，精确至0.0001g。

2）试样的处理

① 空白试验：用同批硝酸溶解高纯金属镍和试样，以系列标准溶液的零含量溶液作为试样空白。

② 试样的溶解：将试样置于100mL烧杯中，加入12mL硝酸溶液（1+1），加热至溶解完全，冷却，移入50mL容量瓶中，以水定容。

3）测量：用预定的加热程序空烧石墨管两次。将预定体积的试液注入原子化器中，于各元素波长（见表3-69）处测量吸光度，每份试液测定两次，取平均值减去空白平均值，根据校准曲线得出试样中铅、铋、砷、锑、锡的含量。

表3-69　各元素的测定波长

元　素	As	Sb	Bi	Sn	Pb
波长/nm	193.7	217.6	223.1	286.3	283.3

4）校准曲线的绘制：用滴定管向6个50mL容量瓶中各加入12.5mL镍溶液，分别加入0mL、1.00mL、2.50mL、3.50mL、5.00mL、7.50mL混合标准溶液B，以硝酸溶液（1+19）定容。该系列标准溶液中砷、锑、铋、锡、铅的质量浓度分别为0ng/mL、20ng/mL、50ng/mL、70ng/mL、100ng/mL、150ng/mL。

与试液同时测定标准溶液的吸光度。计算每个标准溶液的平均吸光度（减去零含量标准溶液的吸光度），以标准溶液的含量为横坐标，平均吸光度为纵坐标，绘制砷、锑、铋、锡、铅的校准曲线。

（5）结果计算　试样中各元素的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{X})=\frac{\rho V\times 10^{-9}}{m}\times 100\%$$

式中　X——被测元素（砷、锑、铋、锡、铅）；

ρ——从校准曲线上查得的被测元素质量浓度（ng/mL）；

V——试液总体积（mL）；

m——试样的质量（g）；

十四、ICP-AES法测定镍基合金中铝、硼、钙、铜、铁、镁、锰、铌、磷、钽、锡、钛、钨、钒、锆的含量

（1）方法提要　试样以盐酸滴加硝酸的方法分解，再加入氢氟酸络合部分待测元素，在ICP-AES上测定各元素的光谱强度（或相对强度），在校准曲线上计算样品中各元素的质量分数。

本方法适用于高温镍基合金中铝、硼、钙、铜、铁、镁、锰、铌、磷、钽、锡、钛、钨、钒、锆含量的测定，测量范围和推荐波长见表3-70。

表3-70　测量范围和推荐波长

元　素	含量范围（质量分数,%）	推荐波长/nm
Al	0.060~1.40	394.401
B	0.002~0.020	182.591
Ca	0.001~0.003	393.366
Cu	0.010~0.50	217.894

（续）

元　　素	含量范围（质量分数,%）	推荐波长/nm
Fe	0.001～5.00	238.204
Mg	0.001～0.10	279.553
Mn	0.002～1.50	257.610
Nb	0.020～5.50	309.418
P	0.004～0.030	178.284
Ta	0.010～0.050	240.063
Sn	0.002～0.018	189.989
Ti	0.020～3.00	337.280
W	0.007～5.50	207.911
V	0.010～0.50	309.311
Zr	0.002～0.10	327.305

（2）试剂

1）高纯镍［w(Ni)>99.99%］、高纯铬［w(Cr)>99.99%］。

2）盐酸（分析纯）、硝酸（分析纯）、氢氟酸（分析纯）。

3）铝、硼、钙、铜、铁、镁、锰、铌、磷、钽、锡、钛、钨、钒、锆单元素标准溶液，标准溶液含量及加入量见表3-71。

4）钇标准溶液，100μg/mL。

（3）仪器　采用的电感耦合等离子体发射光谱仪应符合ICP-AES分析方法通则对仪器的要求，且需要有耐氢氟酸进样系统。本方法的推荐分析谱线见表3-70。选择分析谱线时，应尽量避免共存元素对待测元素的光谱干扰，可采用基体匹配或干扰系数校正的方法进行光谱干扰的校正。

（4）分析步骤

1）称样量：称取0.50g试样，精确至0.0001g。分析高纯镍时，为避免试样在加工中带入表面氧化物和其他沾污物，可使用硝酸溶液（1+9）清洗，并立即用去离子水冲洗，加入无水乙醇洗涤，晾干后称量。

2）试样的处理：将试样置于250mL聚四氟乙烯烧杯中，加入9mL盐酸加热分解，盖上聚四氟乙烯烧杯的盖子，滴加1mL硝酸，缓慢加热至溶解。若未能溶解，则可补加适量的盐酸、硝酸（加入酸的量需和配制校准曲线时加入的量一致）。完全溶解后，远离热源，加入2mL氢氟酸（1+1），并缓慢搅拌，转移至100mL塑料容量瓶。如果校准曲线加内标，则向样品溶液中加10.00mL钇标准溶液（100μg/mL），稀释至刻度，混匀。

3）校准曲线校准溶液的配制　模拟样品的基体，按比例称取与样品基体匹配的纯金属共0.5000g，置于数个250mL烧杯中，按照试样溶解，将试液转移至100mL塑料

容量瓶中，加入待测元素标准溶液，配制成校准曲线系列溶液，稀释至刻度，混匀。若用内标法测量，则在定容前加入 10.00mL 钇标准溶液（100μg/mL）。

相对于 0.50g 试样，表 3-71 列出了不同含量标准溶液的加入量对应的校准曲线校准点的含量，供选择合适的元素标准溶液含量时参考。若用内标法测量，则在定容前加 10.00mL 钇标准溶液（100μg/mL）。

表 3-71 校准曲线系列溶液

元素	标准溶液含量/(μg/mL)	加入量及对应含量						
Al	500	mL	0	1.00	2.00	5.00	10.00	15.00
		%	0	0.10	0.20	0.5	1.00	1.50
B	20	mL	0	0.50	1.00	2.00	5.00	7.00
		%	0	0.002	0.004	0.008	0.020	0.028
Ca	10	mL	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
		%	0	0.001	0.002	0.004	0.005	0.008
Cu	200	mL	0	1.00	2.00	5.00	10.00	15.00
		%	0	0.040	0.080	0.20	0.40	0.60
Fe	1000	mL	0	1.00	2.00	5.00	15.00	25.00
		%	0	0.20	0.40	1.00	3.00	5.00
Mg	10	mL	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
		%	0	0.002	0.004	0.006	0.008	0.010
Mn	500	mL	0	1.00	2.00	5.00	10.00	15.00
		%	0	0.10	0.20	0.5	1.00	1.50
Nb	1000	mL	0	2.00	5.00	10.00	20.00	30.00
		%	0	0.40	1.00	2.00	4.00	6.00
P	20	mL	0	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00
		%	0	0.002	0.004	0.008	0.020	0.040
Ta	20	mL	0	1.00	2.00	5.00	10.00	15.00
		%	0	0.004	0.008	0.020	0.040	0.060
Sn	20	mL	0	0.50	1.00	2.00	5.00	7.00
		%	0	0.002	0.004	0.008	0.020	0.028
Ti	1000	mL	0	0.50	1.00	2.00	5.00	15.00
		%	0	0.10	0.20	0.40	1.00	3.00
W	1000	mL	0	2.00	5.00	10.00	20.00	30.00
		%	0	0.40	1.00	2.00	4.00	6.00

（续）

元素	标准溶液含量/(μg/mL)	加入量及对应含量						
V	200	mL	0	1.00	2.00	5.00	10.00	15.00
		%	0	0.040	0.080	0.20	0.40	0.60
Zr	10	mL	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
		%	0	0.002	0.004	0.006	0.008	0.10

或称取数个与试样中含量相同的镍或同类镍基合金标准物质，各元素有4个以上的测量点，其含量尽可能均匀分布。将称取的标准物质置于烧杯中，以下按“试样的处理”操作，制备校准曲线校准溶液。

4）测量

① 仪器的准备：开启ICP-AES，预热1h以上。根据仪器生产商的使用说明或实验室标准操作步骤进行校准，选择合适的分析条件。点火后确认仪器运行参数在确认范围内，雾化系统及等离子火焰工作正常，稳定20min。在检测批量样品时间隔地或结束时使用控样，以评估是否需要重新校准或重新分析样品。

② 校准曲线的绘制：于ICP-AES上，测量校准曲线各校准溶液的光谱强度（或相对强度，下同），每个溶液重复2次或3次，计算光谱强度的平均值。在每次吸入不同校准溶液的间隙吸入去离子水。以校准溶液的浓度（或含量）为横坐标，光谱强度的平均值为纵坐标，绘制各测量元素的校准曲线。各线性方程相关系数大于0.999。

③ 试样的测定：测量试样中待测元素的光谱强度，重复2次或3次，计算光谱强度的平均值。由校准曲线计算待测成分的含量。

十五、发射光谱法测定镍中砷、镉、铅、锌、锑、铋、锡、钴、铜、锰、镁、硅、铝、铁的含量

（1）方法提要　试样用硝酸溶解，蒸发至干，灼烧成氧化物，研成粉末，采用适宜的方法，利用发射光谱仪电弧激发进行试样分析，并根据校准曲线计算各杂质元素的含量。

本方法适用于镍中砷、镉、铅、锌、锑、铋、锡、钴、铜、锰、镁、硅、铝、铁等杂质元素含量的测定。

本方法对于镍中上述杂质元素含量的测定范围规定如下：对于测定校准作曲线满足本方法要求的，各杂质元素的分析下限为所使用标准样品最低含量的90%，分析上限为所使用标准样品最高含量的110%；对于校准曲线局部满足要求的，选取校准曲线中满足要求的部分确定各杂质元素的分析范围。

（2）主要试剂和材料

1）镍光谱标准样品：必须为经过法定机构认可的标准样品或双方认可的标准样品（金属状标准样品应预先处理成氧化物）。

2）石墨电极（光谱纯）。

3）硝酸（1.42g/mL）：优级纯。

4）硝酸（3+2）。

5）硝酸（1+9）。

（3）仪器和设备

1）发射光谱仪（电弧型）：只要具有有效的、能满足本方法要求的准确度就可使用，可以是附有相关设备的摄谱仪，也可以是具有任何检测器的直读光谱仪。

2）箱式电阻炉。

3）玛瑙研钵。

（4）分析步骤

1）试样：平行称取两份试样，每份约5g。

2）测定：将两份试样分别置于适当的烧杯中，用30mL硝酸溶液（1+9）洗涤，倾去洗液后，用水冲洗3次，加入50mL硝酸溶液（3+2），盖上表面皿，待剧烈反应停止后，加热蒸发至近稠状，移入50mL瓷坩埚中蒸干。将瓷坩埚置于箱式电阻炉中，于750~800℃灼烧20min，取出，冷至室温，将生成的氧化物在玛瑙研钵中研细。

按照实验室选定条件进行样品分析，每份试样至少进行三次测定，利用校准曲线计算各杂质元素的含量，取其平均值作为该份试样的测定结果。以两份有效平行试样的算数平均值作为测定结果。

（5）校准曲线的绘制　取至少3个标准样品，按照与试样相同的测定条件进行测试。每个标准样品至少进行3次测定，取其平均值，以各分析元素的标准值和相应的测定信号绘制校准曲线。校准曲线应符合本方法对测定范围的规定，并覆盖样品中待测元素的含量。

以标准样品为试样，按试样进行测定，以判断校准曲线的有效性。

第四章

高温合金的化学分析方法

高温合金是指以铁、镍、钴为基体加入其他合金元素组成的合金。它是能在600℃以上的高温及一定应力作用下长期工作的一类金属材料，具有较高的高温强度，良好的抗氧化和耐蚀性能，良好的疲劳性能、断裂韧度等综合性能。高温合金为单一奥氏体组织，在各种温度下都具有良好的组织稳定性和使用可靠性，且其合金化程度较高，因此又被称为“超合金”。

高温合金按其基体元素可分为镍基高温合金、铁基高温合金和钴基高温合金，按其制备工艺可分为变形高温合金、铸造高温合金、焊接高温合金及粉末高温合金。

高温合金成分分析目前采用的主要是光度法、滴定法、重量法、光谱法、电位滴定法等。

一、磷含量的测定

1. 乙醚萃取-钼蓝吸光光度法

(1) 方法提要　试样用酸溶解，试液经高氯酸氧化后，磷被全部氧化成正磷酸，它与钼酸铵作用生成磷钼杂多酸络合物，被乙醚萃取后，以氯化亚锡还原成钼蓝，于680nm 波长处测量其吸光度，从校准曲线上查得磷含量。

试样中铬的质量分数大于7%时，应在冒高氯酸烟时滴加盐酸将其挥去。砷用盐酸和氢溴酸驱除。钨、铌、钛、钽和锆等的影响用氢氟酸络合后消除。钒的干扰可经亚硫酸钠还原消除。

本方法适用于高温合金中磷含量的测定，测定范围为0.005%～0.030%（质量分数）。

(2) 主要试剂

1) 盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、氢溴酸（1.49g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）、氨水（0.90g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、硝酸（1+1）、硝酸（1+2）、硫酸（1+1）。

2) 高锰酸钾溶液（40g/L）。

3) 亚硝酸钠溶液（50g/L）。

4) 硼酸溶液（40g/L）：称取4g硼酸置于适量水中，加热至溶解，用水稀释至100mL，冷却至室温。

5）钼酸铵溶液 A：称取 30g 钼酸铵置于 150mL 水中，加入 40mL 氨水（0.90g/mL），搅拌至钼酸铵溶解后，冷却，缓慢地倾入于 300mL 硝酸溶液（1+1）中，混匀，储于棕色瓶中，放置 24h 后方可使用。

6）钼酸铵溶液 B：移取 40mL 钼酸铵溶液 A，与 20mL 水混匀，经过滤后使用。

7）硫酸亚铁铵溶液（50g/L）：称取 5g 硫酸亚铁铵溶于适量水中，滴加 6 滴硫酸溶液（1+1），用水稀释至 100mL。

8）乙醚：于盛有乙醚的试剂瓶中加入适量的硫酸亚铁铵溶液（50g/L），经振荡、静置分层后方可使用，以消除过氧乙醚。

9）铁溶液（80mg/mL）：称取 20g 纯铁（质量分数大于或等于 99.98%），用适量盐酸（1.19g/mL）溶解，滴加硝酸（1.42g/mL）氧化后，冷却，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

10）磷标准溶液 A（200μg/mL）：称取 0.4393g 基准磷酸二氢钾（KH_2PO_4，预先经 105℃烘干至恒重），用适量水溶解，加入 2.5mL 硫酸，搅匀，冷却至室温，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

11）磷标准溶液 B（20μg/mL）：移取 50.00mL 磷标准溶液 A，置于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

12）氯化亚锡溶液 A：称取 50g 氯化亚锡置于 125mL 盐酸（1.19g/mL）中，经加热溶解，冷却至室温后储于棕色瓶中。

13）氯化亚锡溶液 B：移取 2.5mL 氯化亚锡溶液 A 与 2.5mL 盐酸（1.19g/mL）混匀后，用水稀释至 50mL，现用现配。

（3）分析步骤

1）试样：称取 0.50g 试样，精确至 0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验，每次测定均应带试剂空白。

3）测定

① 试液的制备

a. 将试样置于 200mL 烧杯中，加入 60mL 盐酸（1.19g/mL），10mL 硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，蒸发试液至约 20mL，稍冷，加入 10mL 高氯酸（1.67g/mL），加热蒸发冒高氯酸烟至试液呈现橘红色，反复滴加盐酸（1.19g/mL）挥铬，直至无黄烟逸出为止（铁基试样中铬的质量分数小于 7% 时可省略挥铬步骤，只需加热冒高氯酸烟至试液呈橘红色为止），冷却，加入 20mL 硝酸溶液（1+2），加热溶解盐类。待盐类溶解后，滴加高锰酸钾溶液至有褐色沉淀产生，边摇边滴加亚硝酸钠溶液至沉淀溶解，并过量 3 滴或 4 滴，煮沸驱除氮的氧化物，冷却，移入塑料杯中，用水洗涤烧杯 3 次，滴加 10 滴氢氟酸（1.15g/mL），摇动 1min，放置 30min 后，加入 3mL 硼酸溶液（不含钨、铌、钛的试样，可省略加氢氟酸及硼酸处理的步骤），移入 100mL 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀后立即倒入原塑料杯中。

b. 对于不同的试样，制备试液的过程中可根据情况进行以下操作：

- 镍基含钨试样在溶样前应补加 2.5mL 铁溶液，以避免出现结果偏低现象。

• 若试样中含砷，则在高氯酸冒烟挥铬后应加入 7mL 盐酸（1.19g/mL）、7mL 氢溴酸（1.49g/mL），加热赶砷，并重复一次，直至试液血红色消失并冒高氯酸烟为止，冷却，加入 20mL 硝酸溶液（1+2），以下继续按“a”步骤进行操作。

• 当试样中钨的质量分数大于 5%，铌、钛、钽、锆、铪的质量分数各大于 1% 时，氢氟酸的加入量应由 10 滴改为 50 滴，并将试液在沸水浴中保温 5~10min，使其充分络合后，取出，冷却至 30~40℃，加入 20mL 硼酸溶液，以制成透明试液，以下继续按“a”步骤进行操作。此外还应向绘制校准曲线用的系列标准溶液中，加入与被测试样量近似的铌、钛、钽、锆、铪等共存元素，与试样同时按分析步骤进行操作，以消除其影响。

• 若试样中含钒，则在试液稀释前应加入 1mL 硫酸亚铁铵溶液，用水稀释至刻度，摇匀后立即倒入原烧杯中。

② 萃取：移取 3.00mL 上述试液，置于预先盛有 3mL 钼酸铵溶液 B 的 50mL 带刻度的分液漏斗中，加入 10.0mL 乙醚，振荡 1min，静置分层，待小气泡完全消失后，滴加 20 滴氯化亚锡溶液 B（用氯化亚锡还原时，不应沿分液漏斗壁滴加，而应尽量均匀分散地滴入乙醚层中，以避免氯化亚锡局部过浓，否则将影响分析结果），弃去水相。

③ 测量：将萃取后的有机相移入 1cm 吸收皿（氯化亚锡沾污吸收皿较严重，测量工作完毕后应用稀盐酸及时洗净）中，以乙醚为参比液，于 680nm 波长处测量吸光度，扣除空白试验的吸光度后，从校准曲线上查得磷量。

4）校准曲线的绘制

① 于数个 200mL 烧杯中，分别加入 0.5g 纯镍（质量分数大于或等于 99.98%）和 2.5mL 铁溶液，并依次加入 0.00mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、9.00mL 磷标准溶液 B，各加入 60mL 盐酸（1.19g/mL）、10mL 硝酸（1.42g/mL），以下按“试液的制备”“萃取”和“测量”进行操作。以乙醚为参比液，测量吸光度。

根据高温合金试样中磷元素的实际测定范围，在不超过最高点的情况下，可通过适当改变校准曲线溶液的浓度或加入的体积对校准曲线的标准点进行调整，校准曲线系列溶液要求除零含量点外另有不少于五个的含量点，设置的各校准曲线溶液点的梯度应适宜。

② 用不加磷标准溶液的那份溶液为参比液，测量吸光度，以吸光度为纵坐标，相应的磷量为横坐标，绘制成校准曲线。

5）结果计算　试样中磷的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{P})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的磷量（mg）；

m——萃取液中所含的试样量（mg）。

2. 正丁醇-三氯甲烷萃取吸光光度法

（1）方法提要　试样用酸溶解，试液经高氯酸氧化后，磷全部被氧化成正磷酸，在 1.0~1.8mol/L 的硝酸介质中，磷与钼酸铵生成磷钼杂多酸，可被正丁醇-三氯甲烷

混合溶剂萃取，然后以氯化亚锡将磷钼杂多酸还原成钼蓝，并反萃取入水相，于680nm 波长处测量其吸光度，从校准曲线上查得磷含量。

元素铬经冒高氯酸烟滴加盐酸挥去。铁、镍、钴、钛和铌等共存元素用碱分离除去。钒的干扰以硫酸亚铁还原后可消除。钨的干扰可采用柠檬酸络合和抵消法消除。

本方法适用于高温合金中磷含量的测定，测定范围为 0.001%～0.05%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）、硫酸（1+1）。

2）硝酸（1+1）：用硝酸（1.42g/mL）煮沸 3～5min 除去二氧化氮，冷却后配制。

3）氢氧化钠：固体。

4）氢氧化钠溶液（150g/L）：储于塑料瓶中。

5）高锰酸钾溶液（40g/L）。

6）亚硝酸钠溶液（150g/L）。

7）柠檬酸溶液（100g/L）：每 100mL 溶液中还含有 3.5g 氢氧化钠。

8）硫酸亚铁溶液（50g/L）：每 100mL 溶液中还含有 6 滴硫酸溶液（1+1）。

9）正丁醇-三氯甲烷混合溶剂：1 份正丁醇与 3 份三氯甲烷混合均匀。

10）钼酸铵溶液（100g/L）。

11）氯化亚锡溶液（10g/L）：称取 1g 氯化亚锡置于烧杯中，加入 8mL 热盐酸（1.19g/mL）溶解，用水稀释至 100mL，现用现配。

12）钨溶液（5mg/mL）：称取 0.3153g 三氧化钨，用 20mL 氢氧化钠溶液（150g/L）经加热溶解后，冷却至室温，移入 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，移入塑料瓶中储存。

13）磷标准溶液 A（50μg/mL）：称取 0.2195g 磷酸二氢钾（KH_2PO_4）（预先经105℃烘干至恒重），用适量水溶解，加入 2.5mL 硫酸（1.84g/mL）混匀，冷却至室温后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

14）磷标准溶液 B（2μg/mL）：移取 20.00mL 磷标准溶液 A，置于 500mL 容量瓶中用水稀释至刻度，摇匀。

15）酚酞指示剂：1g/L 乙醇溶液。

（3）分析步骤

1）试样：称取 0.10～0.50g 试样，精确至 0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验，每次测定均应带试剂空白。

3）测定

① 试液的制备：将试样置于 200mL 烧杯中，加入 25～40mL 盐酸（1.19g/mL）、5～10mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，蒸发试液至约 20mL，稍冷，加入8～10mL高氯酸（1.67g/mL），加热蒸发冒高氯酸烟至试液呈橘红色，滴加盐酸

(1.19g/mL) 挥铬，重复数次，直至无黄烟逸出为止。蒸发试液至2~3mL，稍冷，加入5mL硝酸 (1.42g/mL)、15mL水，加热溶解盐类，滴加高锰酸钾溶液至有棕褐色沉淀产生，在不断摇动下，滴加亚硝酸钠溶液至沉淀溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却，加入约15mL水，用氢氧化钠仔细中和试液至有沉淀出现，并过量4g，摇动至氢氧化钠溶解。小心加热试液至沸，使钨酸溶解，冷却至室温后，移入50mL或100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，立即用快速滤纸干过滤。

② 萃取：移取10.00~20.00mL上述试液（含1~7μg磷为宜）置于125mL分液漏斗中，加入5mL柠檬酸溶液（移取试液中含10~20mg钨时，则加入10mL柠檬酸溶液）。若试样含钨，则在分取试液加柠檬酸溶液后应呈碱性，否则应补加氢氧化钠溶液使其呈碱性，然后再用硝酸溶液 (1+1) 中和。加入1滴酚酞指示剂，用硝酸溶液 (1+1) 中和至红色消失，再过量8mL（若加入10mL柠檬酸，则应过量10mL硝酸）。加入1mL硫酸亚铁溶液（若试样中不含钒，则可不加硫酸亚铁溶液），用水稀释试液至约40mL，摇匀。加入20mL正丁醇-三氯甲烷混合剂、10mL钼酸铵溶液（若加入10mL柠檬酸溶液，则应加入20mL钼酸铵溶液），立即振荡1min。静置分层后，将有机相放入另一个盛有20mL氯化亚锡溶液的分液漏斗中，上下轻轻摇荡15次，静置分层后，弃去有机相。

③ 测量：将萃取后的试液水相移入3cm吸收皿中，以水为参比液，于680nm波长处测量吸光度，扣除空白试验的吸光度后，从校准曲线上查得磷量。

4) 校准曲线的绘制

① 于数个125mL分液漏斗中，依次加入0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL磷标准溶液B（若试样含钨，则应加入相当量的钨溶液），各加入6mL氢氧化钠溶液、5mL（或10mL）柠檬酸溶液，以下按“萃取”和“测量”进行操作，以水为参比液，测量吸光度。

根据高温合金试样中磷元素的实际测定范围，在不超过最高点的情况下，可通过适当改变校准曲线溶液的浓度或加入的体积对校准曲线的标准点进行调整，校准曲线系列溶液要求除零含量点外另有不少于五个的含量点，设置的各校准曲线溶液点的梯度应适宜。

② 用不加磷标准溶液的那份溶液为参比液测量吸光度，以吸光度为纵坐标，相应的磷量为横坐标，绘制成校准曲线。

(4) 结果计算　试样中磷的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{P})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的磷量 (mg)；

m——显色的试液中所含的试样量 (mg)。

二、硅含量的测定

1. 重量法

(1) 方法提要　试样用盐酸和硝酸溶解，通过冒高氯酸烟使硅酸脱水，经过滤洗

涤后，将沉淀灼烧成二氧化硅等不纯氧化物，用硫酸-氢氟酸处理，使硅以四氟化硅的形式挥发除去，残渣再灼烧。根据除硅前后质量之差计算出硅的含量。

本部分适用于高温合金中硅含量的测定，测定范围为0.1%（质量分数）以上。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、盐酸（5+95）、硫酸（1+1）、硫酸（1+4）。

2）甲醇。

3）硫氰酸铵溶液（50g/L）。

（3）分析步骤

1）试样：称取1.00~2.00g试样，精确至0.0001g。

2）空白试验：随同试样的空白试验，每次测定均应带试剂空白。

3）测定

① 试液的制备

a. 将试样置于400mL烧杯中，加入50~80mL盐酸（1.19g/mL）、10~15mL硝酸（1.42g/mL），盖上表面皿，微热至试样完全溶解［若试样中硼的质量分数大于1%，或硼的质量分数大于0.01%，且硅的质量分数大于1%，均应除硼。除硼方法：将试样溶解后的试液浓缩至体积约为10mL，加入40mL甲醇，将表面皿移开稍留空隙，微热缓慢挥发至体积为10mL以下，加入5mL硝酸（1.42g/mL），稍冷，用少量水冲洗表面皿和杯壁］，加入30~40mL高氯酸，加热蒸发至冒高氯酸浓烟，回流10~15min（经冒高氯酸烟使硅酸脱水，通常进行一次即可得到满意结果。在分析准确度要求很高的情况下，可将滤液中残留的硅酸进行第二次脱水，并将两次沉淀合并在一起进行灼烧），稍冷。

b. 加入15mL盐酸（1.19g/mL）润湿盐类，并使六价铬还原，加入120mL热水，搅拌溶解盐类，加入少量纸浆，立即用中速定量滤纸过滤，并用带有橡胶头的玻璃棒将粘在烧杯壁上的沉淀仔细擦净。用热的盐酸溶液（5+95）洗净烧杯和玻璃棒，并洗涤沉淀至无铁离子（用硫氰酸铵溶液检查），再用热水洗涤3次或4次。

加盐酸和热水溶解盐类时，不应煮沸试液（温度达70~80℃即可），过滤时间也不宜太长，否则会出现胶溶现象而影响结果。

为避免滤纸上带有的高氯酸在灼烧时引起爆炸，应充分洗涤沉淀和滤纸。

② 测量

a. 将沉淀连同滤纸移入铂坩埚中，烘干，在500~600℃加热至滤纸完全灰化，盖上铂坩埚盖但不应盖严，置于1000~1050℃高温炉中灼烧30~40min（当硅含量高时，灼烧时间应适当延长），取出，稍冷，置于干燥器中，冷却至室温，称量，并反复灼烧至恒量。

若试验中有钨、钼等元素存在，则在氢氟酸处理前灼烧沉淀的温度应控制在1000℃以上，使三氧化钨和三氧化钼等尽量挥发掉。对于含钨、钼较高的试样，在灼烧沉淀过程中，应取出铂坩埚用铂丝搅碎沉淀，以加速钨、钼氧化物的挥发。

若试样中有铌、钽、钛或锆等元素存在，则灼烧沉淀的温度应控制在1000℃以上，

灼烧30min，取出冷却，加入1~1.5mL硫酸溶液（1+1），小心缓慢加热至冒尽硫酸烟，然后置于高温炉中于800℃灼烧10min，取出稍冷，在干燥器中冷却至室温，称量，并反复灼烧至恒量。

b. 沿铂坩埚内壁加入8~10滴硫酸溶液（1+4）、3~5mL氢氟酸（1.15g/mL），摇匀，小心缓慢加热蒸发至硫酸烟完全驱尽为止，再将铂坩埚置于高温炉中，于800℃灼烧15min，取出，稍冷，置于干燥器中，冷却至室温，称量，并反复灼烧至恒量。

（4）结果计算　试样中硅的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Si})=\frac{(m_1-m_2-m_3)\times 0.4674}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——氢氟酸处理前铂坩埚、二氧化硅及残渣的质量（g）；

m_2——氢氟酸处理后铂坩埚与残渣的质量（g）；

m_3——空白试验所测得二氧化硅杂质的质量（g）；

m——称样量（g）；

0.4674——二氧化硅换算成硅的换算系数。

2. 硅钼蓝吸光光度法

（1）方法提要　溶解试样时产生的硅酸以氢氟酸络合，在微酸性介质中硅与钼酸铵生成硅钼黄杂多酸，然后在酒石酸存在下，用抗坏血酸将其还原成硅钼蓝，于760nm或810nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得硅含量。

本方法适用于高温合金中硅（包括酸不溶硅）含量的测定，测定范围为0.05%~1.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）。

2）硼酸溶液（50g/L）。

3）酒石酸溶液（200g/L）。

4）钼酸铵溶液（50g/L）。

5）氢氧化钠溶液（400g/L）。

6）抗坏血酸溶液（20g/L）：现用现配。

7）硅标准溶液A（质量浓度约为1mg/mL）：称取12.12g硅酸钠（$Na_2SiO_3\cdot 9H_2O$）置于500mL烧杯中，加入300mL水、40mL氢氧化钠溶液（400g/L），加热煮沸数分钟，冷却至室温，过滤于1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，立即移入干燥的塑料瓶中储存。移取50.00mL三份该溶液，用重量法平行进行标定，以确定其准确浓度。

8）硅标准溶液B（0.01mg/mL）：移取10.00mL硅标准溶液A置于1000mL塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

9）纯铁、纯镍、纯钴：质量分数大于或等于99.99%，硅的质量分数小于或等于0.002%。

（3）分析步骤

1）试样：称取 0.10g 试样（镍基试样应补加纯铁约 50mg），精确至 0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验，每次测定均应带试剂空白。

3）测定

① 试液的制备

a. 除钴基高温合金之外的试样：将试样置于 100mL 塑料瓶中，加入 14mL 盐酸（1.19g/mL）、1mL 硝酸（1.42g/mL），摇匀，盖上塑料盖，置于沸水浴中加热至试样溶解后，再补加 1mL 硝酸（1.42g/mL），继续加热驱尽氮的氧化物。取出冷却，滴加 10 滴（0.75mL）氢氟酸（1.15g/mL），摇匀，盖上塑料盖，置于 50～60℃水浴中保温 15min，取出冷却，加入 20mL 硼酸溶液，并用水稀释至 100mL，摇匀。

用塑料移液管移取 10.00mL 试液，置于 100mL 塑料瓶中，加入 20mL 水、10mL 钼酸铵溶液，于约 20℃的室温放置 20min（加入钼酸铵溶液后的放置时间与温度有关，在 10～20℃时放置 60min，在 20～30℃时放置 20min，在 30～35℃时放置 10min 左右），加入 5mL 酒石酸溶液，立即加入 5mL 抗坏血酸溶液（每加入一种试剂均应摇匀），用水稀释至 100mL，摇匀，放置 30min。

b. 钴基高温合金试样：将试样置于 100mL 塑料瓶中，加入 0.05g 纯铁，然后加入 3mL 盐酸（1.19g/mL）、9mL 高氯酸（1.67g/mL），置于沸水浴中加热。在试样溶解后，继续在沸水浴中保温 30min（此时试液中的块状物将变成粉末状物），取出冷却，再补加 2mL 盐酸（1.19g/mL）、10 滴（约 0.75mL）氢氟酸（1.15g/mL），在 50～60℃水浴中保温 15min，取出，加入 20mL 硼酸溶液，摇匀，用水稀释至 100mL，摇匀。

用塑料移液管移取 10.00mL 试液，置于 100mL 塑料瓶中，加入 20mL 水、10mL 钼酸铵溶液，于约 20℃的室温放置 20min，加入 5mL 酒石酸溶液，立即加入 5mL 抗坏血酸溶液（每加入一种试剂均应摇匀），用水稀释至 100mL，摇匀，放置 30min。

c. 参比液：用塑料移液管移取 10.00mL 试液置于 100mL 塑料瓶中，依次加入 20mL 水、10mL 钼酸铵溶液、5mL 酒石酸溶液、5mL 抗坏血酸溶液，用水稀释至 100mL，摇匀。

② 测量：将试液移入 2～3cm 吸收皿中，以参比液为参比，于 760nm 或 810nm 波长处测量吸光度，扣除空白试验的吸光度后，从校准曲线上查得硅量。

4）校准曲线的绘制

① 除钴基高温合金之外的试样：根据试样的基体称取 0.1000g 纯铁或纯镍［纯镍需补加纯铁约 50mg，溶解时可以先加盐酸（1.19g/mL）和硝酸（1.42g/mL）各 2mL，待纯镍溶解后，再补加 12mL 盐酸（1.19g/mL）溶解完全］置于 100mL 塑料瓶中，以下按分析步骤进行处理，作为校准曲线的底液。

用塑料移液管移取 10.00mL 底液置于另一个塑料瓶中，依次加入 20mL 水、5mL 酒石酸溶液、10mL 钼酸铵溶液、5mL 抗坏血酸溶液，用水稀至 100mL，摇匀，作为校准曲线参比液。

用塑料移液管移取 10.00mL 底液数份，分别置于数个 100mL 塑料瓶中，依次加入

0.00mL、0.50mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、9.00mL、11.00mL 硅标准溶液 B，各加入 20mL 水、10mL 钼酸铵溶液，以下按分析步骤进行操作，以参比液为参比测量吸光度，并扣除未加硅那份溶液的吸光度。

② 钴基高温合金试样：称取 0.1g 纯钴和 0.05g 纯铁置于 100mL 塑料瓶中，加入 3mL 盐酸（1.19g/mL）、9mL 高氯酸（1.67g/mL），置于沸水浴中加热。在试样溶解后，继续在沸水浴中保温 30min，取出冷却，加入 2mL 盐酸（1.19g/mL）、10 滴（约 0.75mL）氢氟酸（1.15g/mL），在 50～60℃水浴中保温 15min，取出，加入 20mL 硼酸溶液，摇匀，并用水稀释至 100mL，作为校准曲线的底液。

用塑料移液管移取 10.00mL 底液置于另一个塑料瓶中，依次加入 20mL 水、5mL 酒石酸溶液、10mL 钼酸铵溶液、5mL 抗坏血酸溶液，用水稀至 100mL，摇匀，作为校准曲线参比液。

用塑料移液管移取 10.00mL 底液数份，分别置于数个 100mL 塑料瓶中，依次加入 0.00mL、0.50mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、9.00mL、11.00mL 硅标准溶液 B，各加入 20mL 水、10mL 钼酸铵溶液，以下按分析步骤进行操作，以参比液为参比测量吸光度，并扣除未加硅那份溶液的吸光度。

③ 以吸光度为纵坐标，相应的硅含量为横坐标，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中硅的质量分数的计算公式为：

$$w(\mathrm{Si}) = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的硅量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

三、锰含量的测定

1. 硝酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法

（1）方法提要　试样经酸溶解，在微冒磷酸烟的状态下，用硝酸铵将锰定量地氧化成三价，以 N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定锰。

钒、铈对锰的测定有干扰，应予以校正。

本方法适用于高温合金中锰含量的测定，测定范围为 2.00%～15.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、硫酸（1+3）、硫酸（5+95）、硝酸（1+1）。

2）锰标准溶液（1.00mg/mL）：称取 1.0000 预处理过的纯锰［$w(\mathrm{Mn}) \geqslant 99.99\%$］，置于 250mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（1+1），加热溶解，煮沸驱尽氮的氧化物，冷却至室温后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

纯锰的处理方法：将纯锰放入硫酸溶液（5+95）中，加热清洗，待表面氧化锰（棕褐色）洗净后，取出，立即用蒸馏水反复洗涤，再放入无水乙醇中洗 4 次或 5 次，取出，放入干燥器中干燥后，方可使用。

3）硫酸亚铁铵标准滴定溶液（约 0.05mol/L）：称取 19.6g 硫酸亚铁铵 [$(NH_4)_2Fe(SO4)_2 \cdot 6H2O$]，溶解于适量的硫酸溶液（5+95）中，并以此酸稀释至 1000mL，摇匀。每次使用前均应进行准确含量的标定。

标定时移取锰标准溶液三份（锰量与试样中的锰量相近），分别置于 300mL 锥形瓶中，各加入与试样中主量元素铬、钴、铁、镍等（不包括钒、铈）含量相近的铬、钴、铁、镍等溶液，各加入 20mL 磷酸（1.69g/mL），加热蒸发至刚冒磷酸烟，以下按分析步骤进行滴定，在三份溶液所消耗硫酸亚铁铵标准溶液毫升数的极差值不超过 0.05mL 的情况下，取其平均值，计算出硫酸亚铁铵标准溶液对锰的滴定度 T(g/mL)。

4）N-苯代邻氨基苯甲酸：2.0g/L。

5）硝酸铵固体。

（3）分析步骤

1）试样：按表 4-1 称取试样，精确至 0.0001g。

表 4-1　试样量

锰的质量分数（%）	试样量/g
2.00～3.00	0.50
>3.00～5.00	0.40
>5.00～10.00	0.25
>10.00～15.00	0.20

2）测定

① 试液的制备：将试样置于 300mL 锥形瓶中，加入 20～30mL 盐酸（1.19g/mL）、3～5mL 硝酸（1.42g/mL），在电热板上缓慢加热至试样溶解，并小心蒸发至近干，加入 5mL 硝酸（1.42g/mL），继续蒸发近干，再加入 2mL 硝酸（1.42g/mL）、20mL 磷酸（1.69g/mL），加热蒸发至液面刚出现磷酸烟［温度宜在 200～240℃，以液面平静地出现微烟（约 220℃）时最佳。冒磷酸烟时应防止迸溅，试样份数多时，应分批进行冒烟，否则将会出现结果不稳定的现象］，取下锥形瓶，立即加入 2g 硝酸铵，仔细摇动锥形瓶，使氮的氧化物逸尽（氮的氧化物会影响测定结果，可用电吹风或洗耳球将其吹去，也可加入 0.5～1g 尿素，摇动均匀予以消除），放置 1～2min。

待温度降至 80～100℃时，加入 50mL 热水，加热使盐类溶解，再加入 10mL 硫酸溶液（1+3），摇匀，冷却至室温。

② 滴定：向上述试液中加入 2 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至试液由紫色突变为亮绿色（或亮黄色）即为滴定终点。

（4）结果计算　试样中锰的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mn}) = \frac{TV}{m} \times 100\%$$

式中　T——硫酸亚铁铵标准溶液对锰的滴定度（g/mL）；

V——滴定时所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

m——称样量（g）。

在用上式计算锰的质量分数时，若试样含钒、铈，则应予以校正。每1%（质量分数）的钒相当于1.08%（质量分数）的锰；每1%（质量分数）的铈相当于0.392%（质量分数）的锰。若试样中铈的质量分数小于0.1%，则其影响很小，可不予校正。

2. 氧化锌分离-硫酸亚铁铵滴定法

（1）方法提要　用氧化锌分离铬、钒、铁等元素后，在硫酸-磷酸介质中，以硝酸银为催化剂，用过硫酸铵将锰氧化成高锰酸，以N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定锰。

本方法适用于高温合金中锰含量的测定，测定范围为2.00%~15.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、氨水（0.90g/mL）、硫酸（1+1）、硫酸（5+95）、硝酸（1+1）。

2）氧化锌悬浮液：称取50g氧化锌，加入200mL水，搅匀。

3）硝酸银溶液（20g/L）：储存于棕色瓶中。

4）过硫酸铵溶液（250g/L）：现用现配。

5）N-苯代邻氨基苯甲酸溶液（2g/L）：称取0.2gN-苯代邻氨基苯甲酸溶液，置于适量水中，加入0.2g无水碳酸钠，加热溶解，冷却至室温，加水稀释至100mL，摇匀。

6）锰标准溶液：1.00mg/mL。

7）硫酸亚铁铵标准溶液（约0.05mol/L）：每次使用前均应进行准确浓度的标定。为使分析结果更准确，可配制成同试样主要成分相近似的含锰合成标准溶液，以确定硫酸亚铁铵标准滴定溶液对锰的滴定度T(g/mL)。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.25~0.50g试样（锰量在10mg以上），精确至0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于300mL烧杯中，加入20~30mL盐酸（1.19g/mL）、3~5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样溶解，稍冷，加入20mL硫酸溶液（1+1），加热蒸发至冒硫酸烟，冷却，加入150mL水，加热溶解盐类，冷却至室温后移入500mL容量瓶中（镍基试样的试液中，应补加铁至30%以上，再进行分离），用氨水中和至刚出现沉淀，再滴加硫酸溶液（1+1）至沉淀溶解，分数次加入氧化锌悬浮液至溶液开始出现氢氧化物沉淀（每次加入约5mL），再过量15mL，冷却至室温，用水稀至刻度，摇匀，静置数分钟。

用干滤纸过滤试液于干燥的250mL容量瓶中，弃去开始部分，准确接取250mL滤液。将滤液移入500mL锥形瓶中，加入30mL磷酸（1.69g/mL）、5mL硝酸银溶液，加热至近沸，再加入20mL过硫酸铵溶液，煮沸15min，用流水冷却至室温。

② 滴定：用硫酸亚铁铵标准溶液滴定试液，先滴定至试液由紫色变为浅红色，然

后加入5滴N-苯代邻氨基苯甲酸溶液，继续滴定至试液变为亮绿色，即为滴定终点。

（4）结果计算　试样中锰的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mn})=\frac{TV}{m}\times 100\%$$

式中　T——硫酸亚铁铵标准溶液对锰的滴定度（g/mL）；

V——滴定时所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

m——称样量（g）。

3. 高碘酸钾吸光光度法

（1）方法提要　试样用盐酸和硝酸溶解，在硫酸-磷酸混合酸介质中以过碘酸钾将锰氧化成高锰酸，于530nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得锰量。

本方法适用于高温合金中锰含量的测定，测定范围为0.10%～2.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、硫酸（5+95）、硝酸（1+1）。

2）硫酸-磷酸混合酸（3+2）。

3）亚硝酸钠溶液（40g/L）。

4）过碘酸钾溶液（50g/L）：称取10g过碘酸钾置于250mL烧杯中，加入100mL水、40mL硝酸（1.42g/mL），加热溶解，冷却，用水稀释至200mL，摇匀。

5）锰标准溶液（0.20mg/mL）。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.10～0.20g试样（锰量为0.2～2mg），精确至0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于150mL烧杯中，加入15～20mL盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样溶解，稍冷，加入10mL硫酸-磷酸混合酸，加热蒸至冒硫酸烟，稍冷，加入40mL水，加热使盐类溶解，加入10mL过碘酸钾溶液，并煮沸3～5min，使试液显色完全，然后以流水冷却至室温。将试液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

② 测量：将显色后的试液移入1cm吸收皿中，于剩余的溶液中滴加亚硝酸钠溶液至红色完全褪去，将其作为参比液，于530nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得锰量。

3）校准曲线的绘制：于6个150mL烧杯中，依次加入0.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL锰标准溶液，各加入10mL硫酸-磷酸混合酸，以下按“试液的制备”和“测量”进行操作。于任一剩余溶液中滴加亚硝酸钠溶液使之褪色，将其作为参比液。以吸光度为纵坐标，相应的锰量为横坐标绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中锰的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mn})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中 m_1——自校准曲线上查得的锰量（mg）；

m——显色的试液中所含的试样量（mg）。

4. 火焰原子吸收光谱法

（1）方法提要 试样用酸溶解，试液经冒硫、磷混酸烟后用水稀释至一定体积，喷入空气-乙炔火焰（氧化性）中，以锰空心阴极灯作光源，于原子吸收光谱仪279.5nm波长处，测量其吸光度，从校准曲线上查得锰量。

在测定条件下，镍基高温合金的试液中80ppm（10^{-6}）的铝有负干扰，250ppm的铬和50ppm的钛稍有影响，而100ppm的钼或钨、200ppm的钴、50ppm的铁、20ppm的钒或铜等均无干扰。铁基高温合金中各主要元素均不干扰锰的测定。

本方法适用于高温合金中锰含量的测定，测定范围为0.10%～3.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）纯镍［w(Mn)<0.004%］。

2）纯铁［w(Mn)<0.004%］。

3）盐酸（1.19g/mL）。

4）硝酸（1.42g/mL）。

5）硫酸（1+1）。

6）磷酸（1+1）。

7）锰标准溶液A（1.00mg/mL）：称取1.0000g已处理好的电解锰（质量分数为99.99%），置于250mL烧杯中，加入20mL硝酸（1+1），加热溶解，煮沸驱除氮的氧化物，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

8）锰标准溶液B（0.10mg/mL）：用锰标准溶液A配制。

（3）仪器 原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔火焰燃烧器和锰空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

（4）分析步骤

1）试样量：锰含量为0.10%～1.00%时称取0.2g试样，锰含量为1.00%（大于)～3.00%时称取0.1g试样，精确至0.0001g。

2）空白试验：称取0.1g或0.2g纯镍（或纯铁），随同试样做空白试验。

3）测定

① 试样的处理：将称取的试样置于250mL烧杯中，加入20～25mL盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，加入5mL硫酸溶液（1+1）和5mL磷酸溶液（1+1），继续加热蒸发至冒硫酸烟，冷却，加入约30mL水，煮沸至盐类溶解，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

② 测量：将试样溶液在原子吸收光谱仪上，于279.5nm波长处，以空气-乙炔火焰，用水调零，测量其吸光度。将试样溶液的吸光度减去随同试样空白试验的吸光度后，从校准曲线上查出相应的锰量。

4）校准曲线的绘制

① 称取0.1g或0.2g纯镍（或纯铁）数份，各置于数个250mL烧杯中，加入与试样中相近含量的主量元素，再根据试样中锰的含量分别加入数份不同量的锰标准溶液，以下按“试样的处理”进行操作。

② 在原子吸收光谱仪上，于279.5nm波长处，以空气-乙炔火焰，用水调零，测量其吸光度。

③ 校准曲线系列中每一溶液的吸光度减去零含量溶液的吸光度，为锰校准曲线系列溶液的净吸光度。以锰量为横坐标，净吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

（5）结果计算　试样中锰的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mn})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的锰量（mg）；

m——测量试液中所含的试样量（mg）。

四、铬含量的测定

1. 过硫酸铵氧化-亚铁滴定法

（1）方法提要　试样经酸溶解，在硫酸-磷酸介质中，以硝酸银为催化剂，用过硫酸铵将铬氧化成六价。以N-苯代邻氨基苯甲酸溶液为指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定铬。

锰的干扰可用氯化钠还原而消除。含钒的试样，应以亚铁-邻菲罗啉溶液为指示剂，加过量的硫酸亚铁铵标准溶液，用高锰酸钾标准溶液回滴。

本方法适用于高温合金中铬含量的测定，也适用于钢铁中铬含量的测定，测定范围为0.10%~50.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、盐酸（1+3）、硫酸（1+1）、硫酸（5+95）。

2）无水乙酸钠：固体。

3）硫酸-磷酸混合酸：于600mL水中加入320mL硫酸溶液（1+1）及80mL磷酸（1.69g/mL），摇匀。

4）硝酸银溶液（10g/L）：储于棕色瓶中。

5）过硫酸铵溶液（300g/L）：现用现配。

6）氯化钠溶液（50g/L）。

7）硫酸锰溶液（40g/L）。

8）亚铁-邻菲罗啉溶液：称取1.49g邻菲罗啉、0.98g硫酸亚铁铵置于300mL烧杯中，加入50mL水，加热溶解，冷却，用水稀释至100mL，摇匀。

9）铬标准溶液A（2.00mg/mL）：称取5.6578g基准重铬酸钾（预先经150℃烘1h，并于干燥器中冷却至室温）置于300mL烧杯中，用过量水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

10）铬标准溶液B（1.00mg/mL）：用标准溶液A配制。

11）铬标准溶液 C（0.50mg/mL）：用标准溶液 A 配制。

12）硫酸亚铁铵标准溶液：$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 的浓度约为 0.015mol/L、0.03mol/L、0.06mol/L 或 0.12mol/L。称取 6g、12g、24g、48g 硫酸亚铁铵 $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$，分别溶解于硫酸溶液（5+95）中，并用硫酸溶液（5+95）稀释至 1000mL，摇匀。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度的标定及指示剂的校正方法为：于三个 500mL 锥形瓶中，各加入 50mL 硫酸-磷酸混合酸，加热蒸发至冒硫酸烟，稍冷，加入 50mL 水，冷却至室温，分别加入铬标准溶液（其量应与待测试样中的铬含量相近），用水稀释至 200mL，选用适宜的硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 3 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液，继续滴定至由玫瑰红色变亮绿色为滴定终点，读取所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数，加入相同量的铬标准溶液，再用同一硫酸亚铁铵标准溶液滴定至由玫瑰红色变亮绿色为滴定终点。两者消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积的差值，即为 3 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液的校正值。将此值加入硫酸亚铁铵标准溶液消耗的体积中，再行计算。三份铬标准溶液所消耗硫酸亚铁铵标准溶液毫升数的极差值应不超过 0.05mL，取其平均值。计算硫酸亚铁铵标准溶液对铬的滴定度 T(g/mL)。

13）高锰酸钾标准滴定溶液 $\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) \approx 0.015mol/L、0.03mol/L、0.06mol/L\right.$ 或 $\left.0.12mol/L\right]$：称取 0.48g、0.95g、1.9g、3.8g 高锰酸钾，分别置于 1000mL 烧杯中，用水溶解后加入 5～10mL 磷酸（1.69g/mL），用水稀释至 1000mL，储存于棕色瓶中，在阴凉处放置 6～10 天，使用前用坩埚式过滤器过滤后使用。

高锰酸钾标准溶液浓度的标定方法为：移取 25.00mL 硫酸亚铁铵标准溶液三份，分别置于 250mL 锥形瓶中，以相应浓度的高锰酸钾标准溶液滴定至溶液呈粉红色，在 1～2min 内不消失为终点，三份硫酸亚铁铵标准溶液所消耗高锰酸钾标准溶液毫升数的极差值应不超过 0.05mL，取其平均值。计算出高锰酸钾标准溶液相当于硫酸亚铁铵标准溶液的体积比，计算公式为

$$K = \frac{25.00}{V_1}$$

式中 K——高锰酸钾标准溶液相当于硫酸亚铁铵标准溶液的体积比；

V_1——滴定时所消耗高锰酸钾标准溶液的体积（mL）；

25.00——移取硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）。

14）N-苯代邻氨基苯甲酸（2.0g/L）：称取 0.2g 试剂置于 300mL 烧杯中，加入 0.2g 无水碳酸钠，加入 20mL 水，冷却后用水稀释至 100mL，摇匀。

（3）分析步骤

1）试样：按表 4-2 称取试样，精确至 0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验，每次测定均应带试剂空白。

3）测定

① 试液的制备

表 4-2 试样量

铬的质量分数（%）	试样量/g
0.10～2.00	2.00～3.00
>2.00～10.00	0.50～2.00
>10.00～30.00	0.10～0.50
>30.00～50.00	0.10

注：在称取的试样中，钨、锰量应在100mg以下，否则滴定终点不易辨认。

a. 试样的溶解

- 高温合金：将试样置于500mL锥形瓶中，加入20～40mL盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL），加热至试样溶解完全，再加入50mL硫酸-磷酸混合酸。
- 钢铁试样：将试样置于500mL锥形瓶中，加入50mL硫酸-磷酸混合酸，加热至试样全部溶解。
- 含高硅的试样：将试样置于500mL锥形瓶中，加入50mL硫酸-磷酸混合酸，滴加数滴氢氟酸（1.15g/mL），加热至试样全部溶解。

b. 试液的处理：向上述试液中滴加硝酸（1.42g/mL）氧化，直到激烈作用停止后，按表4-3补加磷酸，继续加热蒸发至冒硫酸烟。高碳、高铬、高钼试样在冒硫酸烟时应滴加硝酸（1.42g/mL）氧化，直到溶液清晰、碳化物全部破坏为止。

② 铬的氧化：将上述试液稍冷，用水稀释至200mL（生铁试样若有沉淀，则用水稀释至100mL，以中等密度滤纸过滤，用水洗涤5次或6次，并稀释至200mL），加入5mL硝酸银溶液（试液中含铬量大于50mg时，加入10mL硝酸银溶液）、20mL过硫酸铵溶液（若试液中含50mg铬、40mg锰，则加入30mL），摇匀，加热煮沸至溶液呈现稳定的紫红色（若试液中锰含量低，则可滴加2～4滴硫酸锰溶液），继续煮沸5min，使过量的过硫酸铵分解，稍冷，加入5mL氯化钠溶液，煮沸至溶液的紫红色消失，再持续5min。当试液中锰含量高，溶液因高锰酸未完全分解而仍呈红色时，应再加入2～3mL盐酸溶液（1+3），煮沸2～3min至溶液的紫红色消失。

表 4-3 补加磷酸量

品种	取 样 情 况	补加磷酸的量/mL	加无水乙酸钠的量/g
不含钨及钒	称取的试样量为2～3g	5～10	—
	称取的试样量小于2g，但试样中碳化物含量高	5～10	—
含钨不含钒	称取的试样中钨量小于30mg	10	—
	称取的试样中含钨量为30（大于）～100mg	20	—
含钒不含钨	称取的试样量小于1g	10	10
	称取的试样量1（大于）～2g	15	15
	称取的试样量大于2g	20	20
钒、钨共存	称取的试样中钨量小于10mg	15～25	15～25
	称取的试样中钨量为10（大于）～100mg	25～30	25～30

③ 滴定

a. 不含钒的试样：先用适宜浓度的硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入3滴N-苯代邻氨基苯甲酸溶液，继续滴定至由玫瑰红色转变为亮绿色为滴定终点。

b. 含钒试样：在用适宜浓度的硫酸亚铁铵标准溶液滴定至六价铬的黄色转变为亮绿色之前，加入5滴亚铁-邻菲罗啉溶液，继续滴定至溶液呈现稳定的红色，并过量5mL，再加入5滴亚铁-邻菲罗啉溶液，以浓度相近的高锰酸钾标准溶液回滴至红色初步消失，按表4-3加入无水乙酸钠，待乙酸钠溶解后，继续用高锰酸钾标准溶液缓慢滴定至淡蓝色（铬含量高时为蓝绿色）为滴定终点。

亚铁-邻菲罗啉溶液消耗的高锰酸钾标准溶液的校正方法为：向做完高锰酸钾标准溶液相当于硫酸亚铁铵标准溶液体积比的标定后的两份溶液中，一份加入10滴亚铁-邻菲罗啉溶液，另一份加入20滴，各用与滴定试液相同浓度的高锰酸钾标准溶液滴定，两者消耗高锰酸钾标准溶液体积的差数，即为10滴亚铁-邻菲罗啉溶液的校正值。此值应从过量的硫酸亚铁铵标准溶液所消耗高锰酸钾标准溶液的体积中减去。

（4）结果计算

1）不含钒试样中铬的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{V})=\frac{V_2T}{m}\times100\%$$

式中 V_2——滴定时所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

T——硫酸亚铁铵标准溶液对铬的滴定度（g/mL）；

m——称样量（g）。

2）含钒试样中铬的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{V})=\frac{(V_2-V_3K)T}{m}\times100\%$$

式中 V_2——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

V_3——过量硫酸亚铁铵标准溶液所消耗高锰酸钾标准溶液的体积减去亚铁-邻菲罗啉溶液的校正值后的体积（mL）；

K——高锰酸钾标准溶液相当于硫酸亚铁铵标准溶液的体积比；

T——硫酸亚铁铵标准溶液对铬的滴定度（g/mL）；

m——称样量（g）。

3）非仲裁分析时含钒或铈试样中铬的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{V})=\frac{V_4T}{m}\times100\%$$

式中 V_4——滴定时所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

T——硫酸亚铁铵标准溶液对铬的滴定度（g/mL）；

m——称样量（g）。

所得计算结果再经校正系数［每1%（质量分数）的钒相当于0.34%（质量分数）的铬；每1%（质量分数）的铈相当于0.124%（质量分数）的铬］处理后，即

得到该试样中铬的质量分数。

五、钒含量的测定

1. 硫酸亚铁铵滴定法

（1）方法提要　试样经酸溶解，在硫酸-磷酸介质中，于室温用高锰酸钾将钒氧化至五价。过量的高锰酸钾在尿素存在下，用亚硝酸钠还原。以N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定钒。

本方法适用于高温合金中钒含量的测定，不适用于钴的质量分数大于20%及铈的质量分数大于0.01%的试样中钒量的测定，测定范围为0.20%~5.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、硫酸（1+1）、硫酸（5+95）。

2）高锰酸钾溶液（5g/L）：储于棕色瓶中。

3）尿素溶液（200g/L）：现用现配。

4）亚硝酸钠溶液（30g/L和5g/L）。

5）亚砷酸钠溶液（5g/L）：称取0.5g三氧化二砷，置于适量水中，加入1g无水碳酸钠，加热溶解，冷却后稀释至100mL，摇匀。

6）重铬酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.01mol/L\right]$。

7）硫酸亚铁铵标准滴定溶液：$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$浓度约为0.01mol/L。称取4g硫酸亚铁铵$[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O]$溶解于适量的硫酸溶液（5+95）中，并用此酸稀释至1000mL，摇匀。用重铬酸钾标准溶液进行准确浓度c_1的标定和指示剂校正V_2。

8）N-苯代邻氨基苯甲酸（2.0g/L）：称取0.2g N-苯代邻氨基苯甲酸，置于适量水中，加入0.2g无水碳酸钾，加热溶解，冷却后用水稀释至100mL，摇匀。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.25~0.50g试样，精确至0.0001g。所称试样中钒量宜大于1mg，含铬20%（质量分数）或锰20%（质量分数）或钨18%（质量分数）以上的试样，可适当减少称样量。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于300mL锥形瓶中，加入25~30mL盐酸（1.19g/mL）、3~5mL硝酸（1.42g/mL）、10mL磷酸（含高钨试样，可加入15mL），微热至试样溶解，稍冷，加入30mL硫酸溶液（1+1），加热蒸发至冒硫酸烟2~3min（溶样后若有碳化物，则可在冒硫酸烟时滴加硝酸，使之分解），稍冷，加入50mL水，加热溶解盐类。

若试样中铬的质量分数高于20%，宜增加用盐酸散铬的步骤，以便于在氧化钒时容易观察试液颜色的变化。

将试液冷却至室温，在不断摇动下滴加高锰酸钾溶液至试液呈稳定的紫红色并过量2滴或3滴，放置3~5min，加入10mL尿素溶液，静置片刻，在振摇下逐滴加入亚

硝酸钠溶液（5g/L）还原过量的高锰酸钾至溶液红色消退，并过量1滴或2滴，加入10mL亚砷酸钠溶液、2滴亚硝酸钠溶液（30g/L），放置2～3min。

② 滴定：于上述试液中滴加3滴N-苯代邻氨基苯甲酸溶液，用硫酸亚铁铵标准溶液缓慢滴定，接近终点时，逐滴滴定至溶液由樱桃红突变为亮绿色为滴定终点。

（4）结果计算　试样中钒的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{V})=\frac{c_1(V_2+V_1)\times 0.05094}{m}\times 100\%$$

式中　c_1——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V_2——滴定时所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）；

V_1——N-苯代邻氨基苯甲酸溶液（指示剂）的校正值（mL）；

m——称样量（g）；

0.05094——钒的毫摩尔质量（g/mmol）。

若试样中铈含量不高，则可用校正系数来消除其影响，0.01%（质量分数）的铈相当于0.0036%（质量分数）的钒。

2. 钽试剂-三氯甲烷萃取吸光光度法

（1）方法提要　试样用酸溶解后，在硫酸-磷酸介质中，于室温用高锰酸钾将钒氧化至五价，再于3～6mol/L的盐酸溶液中，加钽试剂-三氯甲烷溶液，将钒的络合物萃取至三氯甲烷中，于530nm波长处测量其吸光度，从校准曲线上查得钒量。

本方法适用于高温合金中钒含量的测定，测定范围为0.10%～0.50%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、硫酸（1+1）、盐酸（1+1）、王水。

2）高锰酸钾溶液（3g/L）。

3）尿素溶液（200g/L）：现用现配。

4）亚硝酸钠溶液（5g/L）。

5）钽试剂（N-苯甲酰-N-苯胺）：1g/L三氯甲烷溶液储存于棕色瓶中。

6）钒标准溶液（0.10mg/mL）：称取0.1000g纯钒（质量分数大于或等于99.9%）置于200mL烧杯中，用适量王水经加热溶解后，加入20mL硫酸溶液（1+1），加热蒸发至冒硫酸烟，稍冷，加入约50mL水，加热溶解盐类，冷却至室温后，移入1000mL容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.10～0.20g试样，精确至0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验，每次测定都应带试剂空白。

3）测定

① 试液的制备：将试样置于150mL烧杯中，加入15～20mL盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42/mL）、8mL磷酸（1.69g/mL），微热至试样溶解，稍冷，再加入

16mL 硫酸溶液（1+1），加热蒸发至冒硫酸烟 2~3min，稍冷，再加入 50mL 水，加热溶解盐类，冷却至室温后移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

溶样后若有碳化物，可在冒硫酸烟时滴加硝酸（1.42g/mL），再加热蒸至冒硫酸烟，反复进行至碳化物全部分解为止。冒硫酸烟时，应将氮的氧化物赶尽，否则易使结果不稳定。

显色液：移取 10.00mL 试液置于 100mL 分液漏斗中，滴加高锰酸钾溶液至试液呈现的紫红色不再消退为止，静置 1~2min，加入 2mL 尿素溶液，在不断摇动下滴加亚硝酸钠溶液至紫红色消失，并过量 1 滴，加入 15mL 盐酸溶液（1+1），立即加入 10.00mL 钽试剂，振荡 1~2min。

② 测量：待显色液静置分层后，将有机相经脱脂棉过滤于干燥的 1cm 吸收皿中，以空白试验溶液为参比，于 530nm 波长处测量吸光度，从校准曲线上查得钒量。

4）校准曲线的绘制：称取与试样基体相同但不含钒的 0.10~0.20g 合金样品 7 份，分别置于 150mL 烧杯中，依次加入 0.00mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL 钒标准溶液，各加入 15~20mL 盐酸（1.19g/mL）、3~5mL 硝酸（1.42g/mL），以下按“试液的制备”和“测量”进行操作，以不加钒的那份溶液为参比液，测量吸光度。

以吸光度为纵坐标，相应的钒量为横坐标，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中钒的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{V})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的钒量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

六、钛含量的测定

在此介绍二安替比林甲烷吸光光度法。

1. *方法提要*

试样用酸溶解后，在 1.2~3.6mol/L 的盐酸介质中，以抗坏血酸还原铁、钒后，钛与二安替比林甲烷生成黄色络合物，于 420nm 波长处测量其吸光度，从校准曲线上查得钛量。

钽干扰测定，可用水解法或抵消法来消除；其他元素的影响以参比液抵消。

本方法适用于高温合金中钛含量的测定，测定范围为 0.10%~3.00%（质量分数）。

2. *主要试剂*

（1）常用酸　盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、盐酸（1+1）、硫酸（1+4）。

（2）硫酸铵　固体。

（3）抗坏血酸溶液（100g/L）　现用现配。

（4）二安替比林甲烷溶液（50g/L）　称取 5g 二安替比林甲烷，置于 250mL 烧杯

中，加入50mL硫酸溶液（1+4）、20mL盐酸溶液（1+1），冷却至室温，用水稀释至100mL，摇匀。

（5）钛标准溶液A　0.20mg/mL。

（6）钛标准溶液B　0.05mg/mL。

3. 分析步骤

（1）试样　称取0.10~0.20g试样，精确至0.0001g。

（2）测定　试液的制备：将试样置于150mL烧杯中，加入20mL盐酸（1.19g/mL）、3~5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样溶解，稍冷，加入5mL磷酸（1.69g/mL）、10mL硫酸溶液（1+1），继续加热蒸发至冒硫酸烟1~2min，稍冷，加入30mL水，煮沸溶解盐类，冷却至室温，将试液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

若试样中含钽和钨的质量分数小于或等于8%时，则试样用盐酸（1.19g/mL）和硝酸（1.42g/mL）溶解后，加入10mL硫酸溶液（1+1）加热蒸发到冒硫酸烟［试样中含钽和钨的质量分数大于8%时，加入5mL磷酸（1.69g/mL）、10mL硫酸溶液（1+1），加热蒸发至冒硫酸烟］，稍冷，加入50mL水煮沸溶解盐类，加少量纸浆，保温20~30min，用致密滤纸过滤于100mL容量瓶中，用热水洗涤沉淀7次或8次，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。

显色液：移取5.00~10.00mL试液置于100mL容量瓶中，加入10mL抗坏血酸溶液，放置3~5min，加入10mL盐酸溶液（1+1）、15.00mL二安替比林甲烷溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置30min后测量。

注意：试样中铪的质量分数小于3.5%时，对测定钛虽无影响，但宜尽快移取试液进行显色和测量吸光度，因铪含量高的试液放置时间较长后易产生水解。

参比液：移取5.00~10.00mL试液置于100mL容量瓶中，加入10mL抗坏血酸溶液，放置3~5min，加入10mL盐酸溶液（1+1），用水稀释至刻度，摇匀，放置30min后测定。

测量：将显色溶液移入1~2cm比色皿中，以参比溶液为参比，于420nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得钛量。

（3）校准曲线的绘制　于一个100mL容量瓶中，加入5mL磷酸（1.69g/mL）、10mL硫酸溶液（1+1），用水稀释至刻度，摇匀。若试样中含钽和钨的质量分数小于8%，则在制备校准曲线的底液时，除不加钽和磷酸外，硫酸的用量和试样所需的量相同。当试样中含钽和钨的质量分数大于8%时，可在校准曲线的底液中加入与试样中相近含量的钽，以消除钽的干扰。

移取5.00~10.00mL上述溶液数份，分别置于数个100mL容量瓶中，依次加入0.00mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL钛标准溶液B，各加入10mL抗坏血酸溶液，以下按试样溶液显色测量。以不加钛及二安替比林甲烷的那份溶液为参比液，测量吸光度。以吸光度为纵坐标，相应的钛量为横坐标，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中钛的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ti})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——自校准曲线上查得的钛量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

七、铝含量的测定

1. 铜铁试剂、铜试剂分离-EDTA滴定法测定铝含量

（1）方法提要　在盐酸介质中，用铜铁试剂沉淀分离钛、钒、铁，以及部分钼、钨等元素，经冒高氯酸烟，滴加盐酸挥铬，再以铜试剂-三氯甲烷萃取分离镍、钴、锰、铜等元素，然后在微酸性环境下向试液中加入过量的EDTA络合铝，以PAN为指示剂，用铜标准溶液滴定过量的EDTA后，以氟离子取代出与铝络合的EDTA，再用铜标准溶液滴定此EDTA，从而计算出铝含量。

本方法适用于高温合金中铝含量的测定，测定范围为0.30%~6.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）、冰乙酸（1.05g/mL）、氨水（0.90g/mL）、硝酸（1+1）、硫酸（1+1）、乙醇（1+1）、氨水（1+1）。

2）氟化钠：固体。

3）三氯甲烷。

4）铜铁试剂（N-亚硝基苯胲铵）溶液（50g/L）：现用现配。

5）铜试剂（二乙基二硫代氨基甲酸钠）溶液（100g/L）：称取10g铜试剂，置于150mL烧杯中，溶于适量乙醇溶液（1+1）中，并用乙醇稀释至100mL，配制后加数滴氨水（1+1）调节至pH值为9~10，现用现配。

6）乙酸-乙酸钠缓冲液（pH值为5）：称取250g无水乙酸钠，溶于500mL水中，加入100mL冰乙酸（1.05g/mL），用水稀释至1000mL，摇匀。

7）乙酸-乙酸铵缓冲溶液（pH值为5.5~6）：称取200g乙酸铵，溶于500mL水中，加入25mL冰乙酸（1.05g/mL），用水稀释至1000mL，摇匀。

8）EDTA溶液（0.01mol/L）：称取3.7g EDTA，以适量水溶解后，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

9）铜标准溶液（0.005mol/L）：称取0.3177g纯金属铜（质量分数大于或等于99.9%）置于250mL烧杯中，加入10mL硝酸溶液（1+1），加热溶解，再加入10mL硫酸溶液（1+1）蒸发至冒硫酸烟，稍冷，加入50mL水，煮沸溶解盐类，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

10）对硝基酚指示剂（2.0g/L）。

11）PAN[1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚]指示剂：1g/L乙醇溶液。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.10~0.20g试样，精确至0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于300mL烧杯中，加入20~30mL盐酸（1.19g/mL）、

3~5mL 硝酸（1.42g/mL），加热至试样完全溶解，稍冷，加入 7mL 高氯酸（1.67g/mL），继续加热至铬完全氧化（试液呈橘红色），分数次滴加盐酸（1.19g/mL），使铬以氯化铬酰的形式逸出，稍冷，加入 8mL 盐酸（1.19g/mL）、70mL 水，微热溶解盐类，冷却至 15℃以下，加入适量铜铁试剂溶液（镍基试样加入 5mL，铁基或半铁基加入 10mL），充分搅拌 2min，过滤于 500mL 锥形瓶中，用水洗涤烧杯及沉淀 8~10 次。

② 萃取：于滤液中加入 15mL 硝酸（1.42g/mL），先微热煮沸数分钟，再加入 5mL 高氯酸（1.67g/mL），加热并蒸发至近干（但不应蒸干），稍冷，加入 20mL 水，加热溶解盐类，冷却后移入 250mL 分液漏斗中，加入 10mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，摇匀，按以下顺序进行 3 次或 4 次萃取（萃取时有机层常有气泡，应等气泡消失后，再放掉有机层，前三次不应放得太净，以免铝损失）。

第 1 次：加入 20mL 铜试剂溶液、35mL 三氯甲烷，剧烈振荡 1~2min，静置分层后，弃去有机相。

第 2 次：加入 10mL 铜试剂溶液、25mL 三氯甲烷，剧烈振荡 1~2min，静置分层后，弃去有机相。

第 3 次：加入 5mL 铜试剂溶液、15mL 三氯甲烷，剧烈振荡 1~2min，静置分层后，弃去有机相。

第 4 次：加入 5mL 铜试剂溶液、15mL 三氯甲烷，剧烈振荡 1~2min，静置分层后，弃去有机相。

直至萃取分离完全（有机相无色）为止。

将水相移入原锥形瓶中，加入 8mL 盐酸（1.19g/mL），小心煮沸 5~10min，加入过量的 EDTA 溶液（视铝含量高低而定），加入 2 滴对硝基酚指示剂，用氨水调至试液呈微黄色（此时溶液的 pH 值约为 5），加入 20mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液，摇匀。

③ 滴定：将试液加热煮沸 2~3min，加入 8 滴 PAN 指示剂，立即以铜标准溶液滴定到试液出现稳定的紫红色为终点（不记读数。滴定时试液的温度应控制在 70℃以上，否则终点不明显，易使分析结果偏低），然后加入 1.5g 氟化钠，煮沸 2~3min，再加入 4 滴 PAN 指示剂，用铜标准溶液滴定到试液呈现稳定的紫红色为滴定终点（滴定时试液的温度应控制在 70℃以上，否则终点不明显，易使分析结果偏低，两次滴定终点应一致，以免造成滴定误差），记下所消耗铜标准溶液的毫升数。

（4）结果计算　试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al}) = \frac{cV \times 0.02698}{m} \times 100\%$$

式中　c——铜标准溶液的物质的量浓度（mol/L）；

V——滴定时所消耗铜标准溶液的体积（mL）；

m——称样量（g）；

0.02698——铝的毫摩尔质量（g/mmol）。

2. 铬天青 S 吸光光度法测定铝含量

（1）方法提要　试样用酸溶解，经冒高氯酸烟以盐酸挥铬后，在 pH 值为5.3～5.9的弱酸性介质中铝与铬天青 S 生成紫红色络合物，于 545nm 波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铝量。

在显色液中含有 100μg 钒、2mg 铬不干扰铝的测定，铁、镍的干扰可用 Zn-EDTA 掩蔽，300μg 钛可用甘露醇或苦杏仁酸掩蔽。

本方法适用于高温合金中铝含量的测定，测定范围为 0.05%～2.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）、氨水（0.90g/mL）、乙醇（95%）、乙醇溶液（1+1）、盐酸（1+1）、盐酸（5+95）、氨水（1+1）。

2）氢氧化钠：固体。

3）氢氧化钠溶液（200g/L）。

4）甘露醇溶液（50g/L）。

5）苦杏仁酸溶液（5g/L）。

6）六次甲基四胺溶液（400g/L）：储存于塑料瓶中。

7）氟化铵溶液（5g/L）：储存于塑料瓶中。

8）Zn-EDTA（锌-乙二胺四乙酸二钠）溶液 A（0.1mol/L）：称取 8.1g 氧化锌置于烧杯中，加入 40mL 盐酸溶液（1+1），加热溶解。另称取 37.2g EDTA（含两个结晶水）溶于 800mL 水中，加入 15mL 氨水（0.90g/mL），然后将两溶液合并，搅匀，用氨水（1+1）和盐酸溶液（1+1）调节溶液的 pH 值至 4～6，用水稀释至 1000mL，摇匀。

9）Zn-EDTA（锌-乙二胺四乙酸二钠）溶液 B（0.05mol/L）：移取一定量的 Zn-EDTA 溶液，用水稀释一倍后备用。

10）铁溶液（1mg/mL）：称取 0.1g 纯铁（质量分数大于或等于 99.95%），置于 150mL 石英烧杯中，加入 6mL 盐酸（1.19g/mL）、1mL 硝酸（1.42g/mL），加热溶解，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

11）镍溶液（1mg/mL）：称取 0.1g 纯镍（质量分数大于或等于 99.95%），置于石英烧杯中，加入 4mL 硝酸（1.42g/mL）、3mL 盐酸（1.19g/mL），加热溶解，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

12）钴溶液（1mg/mL）：称取 0.1g 纯钴（质量分数大于或等于 99.95%），置于石英烧杯中，加入 4mL 盐酸（1.19g/mL）、4mL 硝酸（1.42g/mL），加热溶解，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

13）铝标准溶液 A（100μg/mL）：称取 0.1000g 纯铝（质量分数大于或等于 99.95%）置于塑料杯中，加入 10mL 氢氧化钠溶液，在水浴上加热溶解，加入 100mL 水，滴加盐酸溶液（1+1）至呈酸性后再过量 10mL，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

14）铝标准溶液B（5μg/mL）：移取50.00mL铝标准溶液A置于1000mL容量瓶中，加入10mL盐酸溶液（1+1），用水稀释至刻度，摇匀。

15）铬天青S溶液：1g/L乙醇溶液。

16）铬天青S溶液：0.4g/L乙醇溶液。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.10g试样，精确至0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验，每次测定均需带试剂空白（至少带两个空白）。

3）测定

① 试液的制备：将试样置于石英烧杯中，加入15mL盐酸（1.19g/mL）、3mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，加入3～5mL高氯酸（1.67g/mL），继续加热蒸发至冒高氯酸烟，将铬氧化至高价，小心滴加盐酸（1.19g/mL）将铬挥除，将试液蒸发至近干，稍冷，补加1～2mL高氯酸（1.67g/mL），加入30mL水，加热溶解盐类，冷却至室温。

将试液过滤于100mL容量瓶中［铝的质量分数在0.4%以上时应补加1.5mL高氯酸（1.67g/mL），过滤于250mL容量瓶中］，用水稀释至刻度，摇匀。

移取5.00mL或10.00mL试液两份，分别置于50mL容量瓶中（铝的质量分数在1.00%以上时，置于100mL容量瓶中，控制铝的含量小于0.5μg/mL）。

显色液：向上述试液中加入5mL甘露醇溶液（或5mL苦杏仁酸溶液，不含钛的试样可不加；含钛超过300μg时加入8mL甘露醇溶液或10mL苦杏仁酸溶液），加入5mL盐酸溶液（5+95），准确加入Zn-EDTA溶液A（若移取5.00mL或10.00mL镍基试液，则加5.00mL Zn-EDTA溶液A；若移取5.00mL铁镍基试液，则加10.00mL；若移取10.00mL铁镍基试液，则Zn-EDTA溶液的用量加倍；若为铁基试液，则应加Zn-EDTA溶液B，其加入量可参照铁镍基试液的要求，即为移取试液量的2倍），加入5mL六次甲基四胺溶液，准确加入5.00mL铬天青S溶液（试液中铝的质量分数小于1%时，也可加入7.00mL铬天青S溶液）。每加一种试剂均需摇匀后再加第二种试剂。用水稀释至刻度，摇匀。

参比液：按显色液进行同样操作，只是在加入铬天青S溶液之前，加入3mL氟化铵溶液。

② 测量：将显色液与参比液放置40～50min后，分别移入0.5cm、1cm（或2cm）吸收皿中，以参比液为参比，于545nm波长处测量吸光度，减去空白试验的吸光度后，从校准曲线上查出显色液中相应的铝量（两份随同试样的空白溶液的吸光度之差不应超过0.02，取其平均值）。

4）校准曲线的绘制：取与试样主要成分铁、镍、钴含量相近的铁溶液、镍溶液、钴溶液置于石英烧杯中，以下按试样溶液进行操作。

移取8份与试液相同体积的溶液，分别置于8个50mL或100mL容量瓶中，于其中七个容量瓶中分别加入0.00mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL铝

标准溶液 B，以下按试样溶液显色操作。第八个容量瓶按参比液进行操作，以此作为参比液。

分别按“测量”进行操作，以参比液为参比，测量吸光度，减去未加入铝标准溶液的那份溶液的吸光度后，以吸光度为纵坐标，相应的铝量为横坐标，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中铝的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Al})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的铝量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

八、钼含量的测定

1. EDTA 滴定法测定钼含量

（1）方法提要　在硫酸溶液中，用硫酸亚铁铵将铬、钒还原成低价后，钼与α-安息香肟形成沉淀而与铁、铬、钒等大部分元素分离，将沉淀灼烧成氧化物，再以氢氧化钠溶液溶解。在硫酸溶液中加入过量的 EDTA 溶液，以硫酸联氨将钼还原成五价，并经加热煮沸使钼与 EDTA 稳定络合，然后调节溶液的 pH 值到 2.5 左右，以二甲酚橙为指示剂，用硝酸铋标准溶液滴定过量的 EDTA，从而计算出钼含量。

对于钨、钒同时存在的试样，钨酸沉淀需经氢氧化钠溶液处理，以免其中夹杂钒而引起干扰。钨、铌的影响可用酒石酸和氟化铵来消除。

本方法适用于高温合金中钼含量的测定，测定范围为 0.50%~12.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、氨水（0.90g/mL）、硫酸（1+1）、硫酸（1+5）、溴水（饱和溶液）。

2）硫酸联氨：固体。

3）三氯化钛：15%~20%。

4）硫酸亚铁铵溶液（100g/L）。

5）α-安息香肟乙醇溶液：20g/L 乙醇溶液。

6）α-安息香肟洗涤液：量取 25mL α-安息香肟乙醇溶液，加入 10mL 硫酸溶液（1+1），用水稀释至 500mL，摇匀。使用前配制，并置于冰水浴中降温。

7）氢氧化钠溶液（200g/L、50g/L、1g/L）。

8）硫酸钛溶液：量取 20mL 三氯化钛，加入 5mL 硝酸（1.42g/mL），10mL 硫酸（1.84g/mL），加热蒸发至冒硫酸烟，稍冷，加入 50mL 水溶解盐类，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。使用时用水再稀释 5 倍。

9）酒石酸溶液（400g/L）。

10）氟化铵溶液（200g/L）。

11）硫氰酸钾溶液（200g/L）。

12）钼标准溶液（1.00mg/mL）：称取1.5003g预先于500℃灼烧1h的三氧化钼（质量分数大于或等于99.9%），置于200mL烧杯中，加入5g氢氧化钠、50mL水，加热至完全溶解，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，将溶液储存于塑料瓶中。

若用纯钼或钼盐配制钼标准溶液，则应用α-安息香肟重量法进行标定，标定方法为：移取50.00～100.00mL钼标准溶液置于300mL烧杯中，加入12mL硫酸（1.84g/mL），用水稀释溶液至约100mL，置于冰水浴中冷却至10℃以下，缓慢加入30～50mL α-安息香肟乙醇溶液，不断搅拌，加入10mL溴水，再加入5～10mL α-安息香肟乙醇溶液，以下按试样分析步骤中不同时含钨试样试液的制备“将烧杯置于冰水浴中……滤液和洗液的总体积不应超过80mL。”进行操作，将沉淀灼烧成氧化物，稍冷，置于干燥器中冷却至室温，称量。

钼标准溶液质量浓度的计算公式为

$$\rho = \frac{m_1 \times 0.6665}{V}$$

式中 ρ——钼标准溶液的质量浓度（mg/mL）；

m_1——三氧化钼的质量（mg）；

V——移取钼标准溶液的体积（mL）；

0.6665——三氧化钼换算成钼的系数。

13）硝酸铋标准溶液（0.01mol/L）：称取4.85g硝酸铋，用50mL水和19mL硝酸（1.42g/mL）溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释刻度，摇匀。

用以下方法确定EDTA标准溶液与硝酸标准溶液的体积比例系数K：移取10.00mL EDTA标准溶液三份，各加入5mL氢氧化钠溶液、5mL酒石酸溶液、10mL硫酸溶液（1+5）、2g硫酸联氨，用水稀释至约100mL，加热煮沸并持续7min，以下按分析步骤中的“滴定”进行操作。

在三份溶液所消耗硝酸铋标准溶液毫升数的极差值不超过0.05mL的情况下，取其平均值。

EDTA标准溶液与硝酸铋标准溶液的体积比例系数K为

$$K = \frac{V_1}{V_2}$$

式中 V_1——所取EDTA标准溶液的体积（mL）；

V_2——滴定时所消耗硝酸铋标准溶液体积的平均值（mL）。

14）EDTA标准溶液（0.01mol/L）：称取3.72g EDTA（乙二胺四乙酸二钠）溶于300mL水中，移入1000mL容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。用以下方法确定EDTA标准溶液对钼的滴定度：移取10～25mL钼标准溶液（钼量与试样中的钼量相近）三份，各置于100mL烧杯中，加入一定量的氢氧化钠溶液，以使溶液中氢氧化钠的量为1g（包括钼标准溶液中氢氧化钠的含量），加入2mL硫酸钛溶液和少量纸浆，加热至近沸，保温15min，用致密滤纸过滤，以下按分析步骤中不同时含钨和钒的试样试液的制

备“将滤纸和沉淀置于400mL瓷坩埚中……即为滴定终点”进行操作。在三份溶液所消耗硝酸铋标准溶液毫升数的极差值不超过0.05mL的情况下，取其平均值。

EDTA标准溶液对钼的滴定度的计算公式为

$$T=\frac{m_0}{V_3-V_4K}$$

式中　T——EDTA标准溶液对钼的滴定度（g/mL）；

m_0——所取钼标准溶液中钼的质量（g）；

V_3——所加EDTA标准溶液的体积（mL）；

V_4——滴定时所消耗硝酸铋标准溶液体积的平均值（mL）；

K——EDTA标准溶液与硝酸铋标准溶液的比例系数。

15）二甲酚橙指示剂（2.5g/L水溶液）：用1g瓶装的显色剂配制，现用现配。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.20～1.00g试样（含钼10～25mg为宜），精确至0.0001g。

2）测定

① 对于不同时含钨和钒的试样

a. 试液的制备：将试样置于300mL烧杯中，加入25～35mL盐酸（1.19g/mL）、5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，稍冷，加入12mL硫酸（1.84g/mL），加热蒸发至冒硫酸烟1～2min，冷却，加入50mL热水，煮沸溶解盐类，再补加至总体积约100mL，冷却至室温后，加入10mL硫酸亚铁铵溶液。

将烧杯置于冰水浴中冷却至10℃以下（用α-安息香肟沉淀钼，宜在小于10℃的条件下进行。若因实验室条件所限，也可在25℃以下进行），缓慢加入30mL α-安息香肟乙醇溶液。在不断搅拌下，加入10mL饱和溴水，再加入5mL α-安息香肟乙醇溶液及少许纸浆，放置15min，用中速滤纸过滤，以α-安息香肟洗涤液冲洗烧杯数次，并用小块滤纸擦净杯壁上的沉淀，充分洗涤沉淀及滤纸，直至滤液里无铁离子为止（用硫氰酸钾溶液检验）。

将滤纸和沉淀置于40mL瓷坩埚中，灰化后，移入高温炉中于510℃灼烧成氧化物，取出冷却，于瓷坩埚中加入10mL水、5mL氢氧化钠溶液（200g/L）、2mL硫酸钛溶液和少量纸浆，搅匀，加热至近沸，保温15min，用致密滤纸过滤于250mL锥形瓶中，用热的氢氧化钠溶液（1g/L）洗涤坩埚和滤纸8～10次，滤液和洗液的总体积不应超过80mL。

b. 滴定：于锥形瓶中加入5mL酒石酸溶液、10mL硫酸溶液（1+5），约20mL EDTA标准溶液（每2mg钼需加1mL EDTA标准溶液）并过量5mL，加入2g硫酸联氨，用水稀至约100mL，加热煮沸并持续7min，冷却至室温，用氨水及硫酸溶液（1+1）调节试液的pH值为2～2.5（用精密pH试纸检验），滴加7滴二甲酚橙指示剂，加入5～20滴氟化铵溶液（氟化铵溶液的加入量应视试样中铌含量的多少而定，试样中不含铌时，加入几滴氟化铵溶液也可使滴定终点更易观察），用硝酸铋标准溶液滴定至试液由黄色变为橙红色，即为滴定终点。

② 对于同时含钨和钒的试样。试液的制备：将试样置于300mL烧杯中，加入25～35mL盐酸（1.19g/mL）、5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，稍冷，加入15mL硫酸（1.84g/mL），加热蒸发至冒硫酸烟1～2min，冷却，加入50mL热水，加热溶解盐类。用中速滤纸并加少量纸浆过滤于另一个300mL烧杯中，用水洗涤原烧杯和沉淀2次或3次，此滤液为主液。

将主液和沉淀分别做如下处理：

a. 主液：加入10mL硫酸亚铁铵溶液，以还原铬、钒，置于冰水浴中冷却。

b. 沉淀：向原烧杯中沿杯壁加入近沸的20mL氢氧化钠溶液（50g/L），并速将此溶液注入漏斗中以将钨酸沉淀溶解于100mL烧杯中，用热的氢氧化钠溶液（1g/L）洗涤原烧杯和滤纸5～7次（此时滤液中可能有氢氧化铁沉淀出现，但不影响测定）。将滤液冷却至室温，并倒入主液中，搅匀，立即加入50mL α-安息香肟乙醇溶液，在不断搅拌下加入10mL饱和溴水，以下按不同时含钨和钒的试样试液的制备中“将烧杯置于冰水浴中……滤液和洗液的总体积不应超过80mL”进行操作。

（4）结果计算　试样中钼的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mo})=\frac{T(V_5-V_6K)}{m}\times100\%$$

式中　T——EDTA标准溶液对钼的滴定度（g/mL）；

V_5——所加EDTA标准溶液的体积（mL）；

V_6——滴定时所消耗硝酸铋标准溶液的体积（mL）；

K——EDTA标准溶液与硝酸铋标准溶液的体积比例系数；

m——称样量（g）。

2. 硫氰酸盐吸光光度法测定钼含量

（1）方法提要　在硫酸-磷酸介质中，钼经抗坏血酸还原后与硫氰酸盐生成橙红色络合物，于470nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得钼量。

本方法适用于高温合金中钼含量的测定，测定范围为0.10%～5.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、硫酸（1+1）。

2）硫酸高铁溶液（含铁1mg/mL）：称取5g硫酸高铁［$Fe_2(SO_4)_3\cdot9H_2O$］，置于100mL水中，加入5mL硫酸（1.84g/mL），搅拌至其溶解后，用水稀释至1000mL，混匀。

3）抗坏血酸溶液（100g/L）：现用现配。

4）硫氰酸钾溶液（200g/L）。

5）硫脲（10g/L）。

6）钼标准溶液A（1.00mg/mL）：称取1.5003g三氧化钼（光谱纯），置于150mL烧杯中，加入5g氢氧化钠及500mL水，稍加热使三氧化钼完全溶解，冷却至室温，移

入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。将此溶液储存于塑料瓶中。

7）钼标准溶液 B（0.05mg/mL）：移取 50.00mL 铜标准溶液，置于 1000mL 容量瓶中，加入 100mL 硫酸溶液（1+1），用水稀释至刻度，摇匀。

（3）分析步骤

1）试样：称取 0.10～0.20g 试样，精确至 0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于 150mL 烧杯中，加入 20～30mL 盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，稍冷，加入 5mL 磷酸（若试样中钨的质量分数大于 10%，则磷酸量可增加至 10mL）、10mL 硫酸溶液（1+1），继续加热蒸发至冒硫酸烟 1～2min，冷却后加入 30mL 水，加热溶解盐类，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

显色液：移取 10.00mL 试液置于 100mL 容量瓶中，加入 15mL 硫酸溶液（1+1）（镍基试样应补加 5mL 硫酸高铁溶液），加入 30mL 水，准确加入 10.00mL 硫氰酸钾溶液、15mL 抗坏血酸溶液（若试样中铜的质量分数在 0.5% 以上，则在此时应加入 5mL 硫脲）。每加入一种试剂均应摇匀，用水稀释至刻度，摇匀，放置 25min 以上。

参比液：移取 10.00mL 试液置于 100mL 容量瓶中，除不加硫氰酸钾溶液外，其他同试液显色操作。

② 测量：将显色液移入 1cm 吸收皿中，以参比溶液为参比，于 470nm 波长处测量其吸光度，从校准曲线上查得钼量。

3）校准曲线的绘制

① 绘制校准曲线用试液的配制：称取 0.10～0.20g 与试样主量元素成分相似但不含钼的合金样品，或配制成同试样主量元素成分相似的合成底液，按试样进行处理，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，作为绘制校准曲线用的底液。

显色液：移取 10.00mL 底液数份，置于数个 100mL 容量瓶中，依次加入 0.00mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 钼标准溶液 B，各加入 15mL 硫酸溶液（1+1）（镍基试样应补加 5.00mL 硫酸高铁溶液），以下按试样进行显色。

参比液：移取 10.00mL 底液置于 100mL 容量瓶中，除不加硫氰酸钾溶液外，其他同试液显色操作。

② 绘制校准曲线：将校准曲线显色液分别移入 1cm 吸收皿中，以参比液为参比，于 470nm 波长处测量吸光度，扣除未加钼那份溶液的吸光度后，以吸光度为纵坐标，相应的钼量为横坐标绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中钼的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Mo}) = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的钼量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

九、镍含量的测定

1. 丁二酮肟-EDTA 滴定法测定镍含量

（1）方法提要　在含有柠檬酸盐的氨性介质中，用丁二酮肟使镍沉淀而与铬、铁、铝、钨、钒、锰等元素分离。用硝酸和高氯酸分解沉淀及滤纸（经加热至冒高氯酸烟），然后在 pH 值为 10 的条件下，以紫脲酸铵为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定镍。

试液中钴量大于 20mg 时有干扰，可在沉淀镍以前用过氧化氢将钴氧化成三价而将其消除。

本方法适用于高温合金中镍含量的测定，测定范围为 5.00%～80.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）、乙酸（1.05g/mL）、氨水（0.90g/mL）、过氧化氢（1.10g/mL）、硝酸（1+1）、氨水（1+99）。

2）柠檬酸溶液（500g/L）。

3）丁二酮肟溶液（10g/L、15g/L 乙醇溶液）。

4）氨性缓冲溶液：称取 67g 氯化铵，加入 570mL 氨水，用水稀释至 1000mL，摇匀。

5）镍标准溶液（1.00mg/mL）：称取 1.0000g 纯镍（质量分数大于或等于 99.9%），置于 250mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（1+1），加热溶解，加入 50mL 水，煮沸以除去氮的氧化物，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6）EDTA（乙二胺四乙酸二钠）标准溶液（0.02mol/L）：称取 7.45g EDTA 溶于 500mL 水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用以下方法确定 EDTA 标准溶液对镍的滴定度：移取 20.00mL 镍标准溶液三份，各置于 400mL 烧杯中，分别加入 5mL 氨性缓冲溶液，用水稀释至约 60mL，加入少许紫脲酸铵指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由黄色突变为紫色即为终点。在三份溶液消耗 EDTA 标准溶液毫升数的极差值不超过 0.05mL 的情况下，取其平均值。

EDTA 标准溶液对镍的滴定度的计算公式为

$$T=\frac{V_1\rho}{V_2}$$

式中　T——EDTA 标准溶液对镍的滴定度（g/mL）；

V_1——移取镍标准溶液的体积（mL）；

V_2——滴定时所消耗 EDTA 标准溶液体积的平均值（mL）；

ρ——镍标准溶液的质量浓度（g/mL）。

7）紫脲酸铵指示剂：称取 0.1g 紫脲酸胺及 10g 氯化钠，在研钵内磨细混匀后，储存于棕色瓶中。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.10～0.50g试样，精确至0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于500mL烧杯中，加入20～30mL盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样溶解，稍冷，加入20mL柠檬酸溶液和约250mL水，加热溶解盐类。

试液中钴的质量分数大于20mg时，则溶解试样后，加入约100mL水，加热溶解盐类。溶样时若发现有不溶碳化物，则应加入5～10mL高氯酸冒烟使之破坏，然后加入10mL盐酸（1.19g/mL）、20mL柠檬酸溶液，以下继续按分析步骤进行操作。

以氨水中和试液至弱碱性（pH值为8），再以乙酸调节试液至微酸性（pH值为5～6），加热试液至70～80℃，在不断搅拌下，缓缓加入丁二酮肟溶液（10g/L）［每10mg镍应加入10mL丁二酮肟溶液，并过量5～10mL；当镍的质量分数大于50%时应加入丁二酮肟溶液（15g/L），每15mg镍应加入10mL丁二酮肟溶液，并过量5mL］使镍沉淀完全，再用氨水调节试液的pH值为8～9，稍放置，趁热以中速滤纸过滤，用热氨水（1+99）洗涤沉淀10～12次。

试液中钴量大于20mg时，在溶解盐类后，加入20mL柠檬酸溶液，在50～60℃以氨水中和试液至pH值为8～9，再过量15mL。加入10mL过氧化氢，在70～80℃放置10min，用水稀释试液至约300mL，并加热至70～80℃，再加入适量的丁二酮肟溶液（10g/L）（加入的毫升数应与镍加钴的毫克数数值相同，并过量5mL）；当镍的质量分数大于50%时应加入丁二酮肟溶液（15g/L）（每15mg镍和钴应加入10mL丁二酮肟溶液，并过量5mL）沉淀镍，用流水冷却至室温，过滤，并以氨水（1+99）洗涤沉淀。

将沉淀及滤纸放入原烧杯中，加入25mL硝酸（1.42g/mL），微沸数分钟后，再加入4mL高氯酸（1.67g/mL），继续加热至冒高氯酸烟，并仔细蒸发至近干（用硝酸和高氯酸分解丁二肟镍沉淀后，应尽量除尽剩余的高氯酸，否则会影响滴定终点的突变），稍冷。用水冲洗杯壁及表面皿，加入约60mL水，将试液加热至约60℃使盐类溶解。

② 滴定：待试液冷却后，加入5mL氨性缓冲溶液和少许紫脲酸铵指示剂，用EDTA标准溶液滴定至试液由黄色突变为紫色。滴定时，若有铵盐析出，则应用水将附在杯壁上的盐类吹入试液中，待盐类全部溶解，试液的紫色不褪时，即为滴定终点。

（4）结果计算　试样中镍的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ni}) = \frac{TV}{m} \times 100\%$$

式中　T——EDTA标准溶液对镍的滴定度（g/mL）；

V——滴定时所消耗EDTA标准溶液的体积（mL）；

m——称样量（g）。

2. 丁二酮肟吸光光度法测定镍含量

（1）方法提要　在酸性溶液中，用柠檬酸铵掩蔽铁、铬等元素。当有氧化剂存在时，镍与丁二酮肟在氨性溶液中生成红色络合物，于535nm波长处测量吸光度，从校

准曲线上查得镍量。

本方法适用于高温合金中镍含量的测定，测定范围为 0.10%～5.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、氨水（0.90g/mL）、硝酸（1+1）、氨水（1+1）。

2）碘溶液（0.1mol/L）：称取 12.7g 碘，溶于预先置有 25g 碘化钾的适量水中，移入 1000mL 棕色容量瓶后，用水稀释至刻度，摇匀。

3）柠檬酸铵溶液（500g/L）：过滤后使用。

4）硫酸-磷酸混合酸：将 16mL 硫酸（1.84g/mL）在不断搅拌下徐徐加入至 76mL 水中，冷却后加入 8mL 磷酸（1.69g/mL），摇匀。

5）纯铁溶液（1mg/mL）：称取 1g 纯铁（镍的质量分数小于 1%），置于 200mL 烧杯中，加入 40mL 盐酸（1.19g/mL），加热至溶解完全，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6）镍标准溶液 A（0.1mg/mL）：称取 0.1000g 纯镍（质量分数大于或等于 99.9%），置于 150mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（1+1），加热至纯镍溶解完全，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

7）镍标准溶液 B（0.02mg/mL）：用镍标准溶液 A 稀释配制。

8）丁二酮肟溶液（1g/L）：称取 1g 丁二酮肟，溶于 500mL 氨水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释刻度，摇匀。

（3）分析步骤

1）试样：称取 0.10～0.50g 试样，精确至 0.0001g（含镍 0.5～5mg 为宜）。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于 150mL 烧杯中，加入 20～30mL 盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样溶解完全，加入 10mL 硫酸-磷酸混合酸，加热至冒烟，冷却，加入适量水溶解盐类。将试液过滤于 100mL 容量瓶中，用水洗净烧杯及滤纸，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。

显色液：移取 10.00mL 试液置于 100mL 容量瓶中，加入 10mL 柠檬酸铵溶液、30mL 水、5mL 碘溶液，摇匀，放置 2～5min 后，加入 20.00mL 丁二酮肟溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

参比液：移取 10.00mL 试液置于 100mL 容量瓶中，除不加丁二酮肟溶液而改加 20mL 氨水（1+1）外，其他与试液显色操作。

② 测量：将显色液移入 1cm 吸收皿中，以参比液为参比，于 535nm 波长处测量吸光度（试液显色后，应在 35min 内测量完吸光度），从校准曲线上查得镍量。

3）校准曲线的绘制

① 镍校准曲线 A（适用于镍质量分数为 1.00%～5.00% 的试样）：移取 10.00mL 纯铁溶液 6 份，分别置于 6 个 100mL 容量瓶中，依次加入 0.0mL、1.00mL、2.00mL、

3.00mL、4.00mL、5.00mL 镍标准溶液 A，各加入 10mL 柠檬酸铵溶液、30mL 水、5mL 碘溶液，摇匀，放置 2 ~ 5min，准确加入 20.00mL 丁二酮肟溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

参比液：移取 10.00mL 纯铁溶液置于 100mL 容量瓶中，除不加丁二酮肟溶液而改氨水外，其他按试样溶液显色。

将 6 份显色液分别移入 1cm 吸收皿中，以参比溶液为参比，于 535nm 波长处测量吸光度，扣除未加镍那份溶液的吸光度后，以吸光度为纵坐标，相应的镍量为横坐标，绘制成校准曲线。

② 镍校准曲线 B（适用于镍质量分数为 0.10%~1.00% 的试样）：按校准曲线 A 的绘制步骤进行，区别在于用镍标准溶液 B 代替镍标准溶液 A 。

（4）结果计算　试样中镍的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ni}) = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的镍量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

十、钴含量的测定

1. 铁氰化钾电位滴定法测定钴含量

（1）方法提要　在有柠檬酸铵的氨性介质中，以铁氰化钾氧化钴，过量的铁氰化钾用硫酸钴标准溶液返滴定，以铂电极为指示电极，钨电极为参比电极，滴定至电位突跃最大为止，根据铁氰化钾标准溶液的实际消耗量（用内插法确定），计算出钴含量。

4mg 以下的锰（Ⅱ）对钴测定的干扰，可通过冒高氯酸及磷酸烟将锰氧化成三价而消除。

本方法适用于高温合金中钴含量的测定，测定范围为 5.00%（质量分数）以上。

（2）试剂　除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、氨水（0.90g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）、硝酸（1+3）。

2）硫酸铵溶液（250g/L）。

3）柠檬酸铵溶液（300g/L）。

4）硫酸钴标准溶液（0.02mol/L）：称取 5.6g 硫酸钴和 50g 硫酸铵，溶于适量水中，用水稀释至 1000mL，摇匀。

5）钴标准溶液（1.00mg/mL）：称取 1.0000g 纯钴（质量分数大于或等于 99.9%），置于 250mL 烧杯中，加入 35mL 硝酸溶液（1+3），微热至钴完全溶解，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6）铁氰化钾标准溶液（0.04mol/L）：称取 13.2g 铁氰化钾［$K_3Fe(CN)_6$］，溶于适量水中，用水稀释至 1000mL，摇匀，储存于棕色瓶中。铁氰化钾标准溶液与硫酸钴

标准溶液的体积比例系数的确定方法为：于三个500mL烧杯中，各加入50mL柠檬酸铵溶液、25mL硫酸铵溶液、90mL氨水（0.90g/mL），用水稀释至约350mL，冷却至25℃以下，准确加入一定量的铁氰化钾标准溶液（铁氰化钾标准溶液的加入量，应根据试样的钴含量确定，1mL铁氰化钾标准溶液相当于2mg钴，并应过量5~10mL），以铂电极为指示电极，钨电极为参比电极，边搅拌边用硫酸钴标准溶液滴定于铁氰化钾溶液中，将接近终点时，每加一滴记一次滴定液读数。记录电位滴定仪达到平衡时的伏特数，直至电位突跃最大为止。用内插法确定终点时滴定液的读数。在三份溶液所消耗硫酸钴标准溶液毫升数的极差值不超过0.05mL的情况下，取其平均值。

铁氰化钾标准溶液与硫酸钴标准溶液的体积比例系数K为

$$K=\frac{V_1}{V_2}$$

式中 V_1——所取铁氰化钾标准溶液的体积（mL）；

V_2——滴定时所消耗硫酸钴标准溶液体积的平均值（mL）。

铁氰化钾标准溶液对钴滴定度的确定方法为：于三个500mL烧杯中，各加入50mL柠檬酸铵溶液、25mL硫酸铵溶液、90mL氨水（0.90g/mL），用水稀释至约350mL，冷却至25℃以下，各准确加入25.00mL铁氰化钾标准溶液，再各准确加入一定量的钴标准溶液（确定铁氰化钾标准溶液对钴的滴定度时，钴标准溶液的加入量应尽量使其中的钴含量与试样中的钴含量相近，并与试样同时按分析步骤进行操作，也可用滴定过的试液为底液，再加入铁氰化钾标准溶液和钴标准溶液进行滴定及计算），进行电位滴定操作。

铁氰化钾标准溶液对钴的滴定度T为

$$T=\frac{m_1}{V_3-V_4K}$$

式中 m_1——所取钴标准溶液中的钴含量（mg）；

V_3——铁氰化钾标准溶液的加入量（mL）；

V_4——滴定时所消耗硫酸钴标准溶液的体积的平均值（mL）；

K——铁氰化钾标准溶液与硫酸钴标准溶液的体积比例系数。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.10~0.50g试样（含钴量以20~40mg为宜），精确至0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于150mL烧杯中，加入20~30mL盐酸（1.19g/mL）、3~5mL硝酸（1.42g/mL），在电热板上微热至试样完全溶解，稍冷，加入10mL高氯酸（1.67g/mL）、5mL磷酸（1.69g/mL），继续加热蒸发冒高氯酸烟至液面平静（高氯酸气泡刚消失），磷酸烟从液面刚出现时立即取下，稍冷，加入约50mL水，煮沸溶解盐类，冷却试液至25℃以下。

于500mL烧杯中，加入50mL柠檬酸铵溶液、25mL硫酸铵溶液、90mL氨水

（0.90g/mL），用水稀释至约350mL，冷却至25℃以下，准确加入一定量的铁氰化钾标准溶液。在不断搅拌下，将试样溶液沿杯壁倾入此500mL烧杯中［应按先加入过量的铁氰化钾标准溶液，再移入试样溶液的顺序进行操作，否则结果易偏低且不稳定；移入试样溶液后，若发现有钨酸沉淀吸附在烧杯壁上，则应用氨水（0.90g/mL）将其溶下，以免该沉淀中夹带钴而使测定结果偏低］。

② 滴定：以铂电极为指示电极，钨电极为参比电极，边搅拌边用硫酸钴标准溶液滴定于铁氰化钾溶液中，接近终点时，每加一滴记一次滴定液读数，记录电位滴定仪达到平衡时的伏特数，直至电位突跃最大为止。用内插法确定终点时滴定液的读数。

（4）结果计算　试样中钴的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Co})=\frac{(V_5-V_6K)T}{m}\times 100\%$$

式中　V_5——铁氰化钾标准溶液的加入量（mL）；

V_6——滴定时所消耗硫酸钴标准溶液的体积（mL）；

K——铁氰化钾标准溶液与硫酸钴标准溶液的体积比例系数；

T——铁氰化钾标准溶液对钴的滴定度（mg/mL）；

m——称样量（mg）。

2. 亚硝基R盐吸光光度法测定钴含量

（1）方法提要　试样用盐酸和硝酸溶解，在硫酸、磷酸介质中，在镍及乙酸钠存在的情况下，钴与亚硝基R盐生成红色络合物，于520nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得钴量。

铁、镍、铜等元素的干扰，可采用加大试液酸度而只呈现稳定的钴-亚硝基R盐红色络合物的方法来消除。若试样中铬的质量分数大于15%，则应增加挥铬步骤。

本方法适用于高温合金中钴含量的测定，测定范围为0.10%~20.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）、硫酸（2+3）、硫酸（1+1）、硝酸（1+1）。

2）乙酸钠溶液（500g/L）：称取500g乙酸钠（含3个结晶水）溶解于适量水中，用水稀释至1000mL，摇匀。

3）钴标准溶液A（0.10mg/mL）：称取0.1000g纯钴（质量分数大于或等于99.9%），置于200mL烧杯中，加入20mL硝酸溶液（1+1），加热溶解，加入5mL硫酸溶液（1+1），蒸发至冒硫酸烟，稍冷，加入25mL水，微沸溶解盐类，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

4）钴标准溶液B（0.05mg/mL）：移取钴标准溶液A，置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5）亚硝基R盐（1-亚硝基-2萘酚-3,6-二磺酸二钠）溶液（10g/L）：称取1g亚硝基R盐［$NOC_{10}H_4OH(SO_3Na)_2$］溶于温水中，稀释至100mL，摇匀。

6）纯铁：不含钴或已知钴质量分数小于或等于0.001%。

7）纯镍：不含钴或已知钴质量分数小于或等于0.001%。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.10~0.50g试样，精确至0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于150mL烧杯中，加入20~30mL盐酸（1.19g/mL）、3~5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样溶解［若试样中铬的质量分数大于15%，此时应增加挥铬步骤，即加入10mL高氯酸（1.67g/mL），加热蒸发至冒高氯酸烟，滴加盐酸（1.19g/mL）挥铬，重复数次］，稍冷，加入12mL磷酸（1.69g/mL）、12mL硫酸溶液（1+1），加热蒸发冒硫酸烟，稍冷，加入30mL水，煮沸溶解盐类，冷却至室温，移入200mL容量瓶中［当钴的质量分数大于5%时，移入500mL容量瓶中，补加18mL磷酸（1.69g/mL）、18mL硫酸溶液（1+1）］，用水稀释至刻度，摇匀。

显色液：移取10.00mL（当钴的质量分数大于10%时，移取5.00mL试液）试液置于100mL容量瓶中，加入10mL乙酸钠溶液［铁基或铁镍基高温合金试样，加入乙酸钠溶液后，试液将出现浑浊，加入硫酸溶液（2+3）后，浑浊便会消失，并不影响测定］，用水稀释至40mL，准确加入10.00mL亚硝基R盐溶液，放置5~10min，加入5mL硫酸溶液（2+3），再放置5~20min［提高试液酸度以消除共存元素的干扰时，镍基试样加入5mL硫酸溶液（2+3）后，放置5min即可。对铁镍基试样，应放置20min以上，或者改加10mL硫酸溶液（1+1），放置2~3min］，用水稀释至刻度，摇匀。

参比液：移取10.00mL试液置于100mL容量瓶中（当钴的质量分数大于10%时，移取5.00mL试液），加入10mL乙酸钠溶液，用水稀释至约40mL，加入5mL硫酸溶液（2+3），摇匀，加入10.00mL亚硝基R盐溶液，放置5~10min，用水稀释至刻度，摇匀。

② 测量：将显色液移入1cm吸收皿中，以参比液为参比，于520nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得钴量。

3）校准曲线的绘制：称取与试样中铁、镍含量相近的纯铁和纯镍，置于150mL烧杯中，按试样溶解，制成底液。

移取10.00mL底液数份（当钴的质量分数大于10%时，移取5.00mL试液），分别置于数个100mL容量瓶中，依次加入0.00mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL钴标准溶液B，各加10mL乙酸钠溶液，用水稀释至约40mL。以下按试样溶液显色操作，以不加钴的那份溶液为参比液，测量其吸光度。以吸光度为纵坐标，相应的钴量为横坐标，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中钴的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Co}) = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的钴量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

十一、铜含量的测定

1. 铜试剂-乙醚萃取吸光光度法测定铜含量

（1）方法提要　在氨性介质中，铜与铜试剂生成棕黄色络合物，经乙醚或三氯甲烷等有机试剂萃取，于440nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铜量。

铁、镍、铬、钨、钼等元素用柠檬酸铵和EDTA络合后，不干扰铜的测定，萃取前试液中钴量大于10mg、铋量大于0.01mg，对铜的测定有正干扰。

本方法适用于高温合金中铜含量的测定，测定范围为0.01%～0.50%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、氨水（0.90g/mL）、硝酸（1+1）。

2）乙醚。

3）三氯甲烷。

4）柠檬酸铵溶液（500g/L）：称取100g柠檬酸铵，用100mL氨水（0.90g/mL）溶解后，用水稀释至200mL，混匀。

5）EDTA（乙二胺四乙酸二钠）溶液：50g/L。

6）铜标准溶液A（0.10mg/mL）：称取0.1000g纯铜（质量分数大于或等于99.9%）置于150mL烧杯中，加入10mL硝酸溶液（1+1），加热至纯铜完全溶解，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

7）铜标准溶液B（0.01mg/mL）：移取25.00mL铜标准溶液A，置于250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

8）铜试剂（二乙基二硫代氨基甲酸钠）溶液（10g/L）。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.20～0.50g试样，精确至0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于150mL烧杯中，加入25mL盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，稍冷，加入3mL硫酸（1.84g/mL）和3mL磷酸（1.69g/mL），加热蒸发至冒硫酸烟1～2min，冷却，加入约50mL水，加热溶解盐类，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

移取10.00mL试液置于125mL分液漏斗中，加入10mL柠檬酸铵溶液（柠檬酸铵溶液的用量视铬含量而定，铬的质量分数小于10%时加入5mL，铬的质量分数为10%～20%时加入10mL，铬的质量分数大于20%时，加入15mL）、15mL EDTA溶液，摇匀，加入约4mL氨水（此时试液的pH值应大于9）、4.00mL铜试剂溶液，摇匀后，再加入20～40mL乙醚（在夏季气温高的地区，因乙醚挥发较快，可改用三氯甲烷萃取。但由于三氯甲烷的萃取率较低，因此在加铜试剂溶液后，应连续萃取三次，并将三次萃取的三氯甲烷都放入干燥的50mL容量瓶中，然后用三氯甲烷稀释至刻度，摇匀。三氯甲

烷的用量第一次为 20mL，第二和第三次均为 10mL），振荡 1min，静置分层，弃去水相，将有机相移入干燥的 50mL 容量瓶中，用乙醚稀释至刻度，摇匀。

参比液：用同等量的全部试剂与试样同时按分析步骤进行操作。

② 测量：将萃取后的有机相移入 1cm 吸收皿中，以参比液为参比，于 440nm 波长处测量其吸光度，从校准曲线上查得铜量。

3）校准曲线的绘制：于数个 125mL 分液漏斗中，依次加入 0.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 铜标准溶液 B，各加入 10mL 柠檬酸铵溶液、15mL EDTA 溶液，以下按试样溶液萃取、测量，以不加铜的那份溶液为参比，测量其吸光度。

以吸光度为纵坐标，相应的铜量为横坐标，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中铜的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cu}) = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的铜量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

2. 火焰原子吸收光谱法测定铜含量

（1）方法提要　试样用酸溶解，试液经冒硫、磷混酸烟后，用水稀释至一定体积，喷入空气-乙炔火焰（氧化性）中，采用铜空心阴极灯作光源，于原子吸收光谱仪 324.7nm 波长处，测量其吸光度，从校准曲线上查得铜量。

铁、镍基高温合金中的共存元素铬、钴、钼、钨、铝、钛、钒、锰等均不干扰铜的测定。

本方法适用于高温合金中铜含量的测定，测定范围为 0.01%～0.50%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硝酸（1+1）、硫酸（1+1）、磷酸（1+1）。

2）铜标准溶液 A（0.10mg/mL）：称取 0.1000 纯金属铜（质量分数大于 99.9%），置于 150mL 烧杯中，加入 60mL 硝酸溶液（1+1），加热至铜完全溶解，冷却至室温，移入 500mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

3）铜标准溶液 A（0.04mg/mL）：分取 20.00mL 铜标准溶液 A，置于 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

4）纯镍（铜的质量分数应小于 0.004%）。

5）纯铁（铜的质量分数应小于 0.004%）。

（3）仪器　原子吸收光谱仪，备有空气-乙炔火焰燃烧器和铜空心阴极灯。仪器应满足火焰原子吸收光谱法通则的要求。

（4）分析步骤

1）试样：称取 0.10～0.20g 试样，精确至 0.0001g。

2）试样处理

① 空白试验：称取与试样等量的纯镍（或纯铁），随同试样做空白试验。

② 试样处理：将试样置于150mL，烧杯中，加入20～25mL盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，加入5mL硫酸溶液（1+1）和5mL磷酸溶液（1+1），继续加热蒸发至冒硫酸烟，冷却，加入约30mL水，煮沸至盐类溶解，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

3）测量：在原子吸收光谱仪上，采用铜空心阴极灯，于324.7nm波长处，以空气-乙炔火焰，用水调零，测量试样溶液的吸光度。将试样溶液的吸光度减去随同试样空白试验的吸光度后，从校准曲线上查出相应的铜量。

4）校准曲线的绘制：称取与试样等量的纯镍（或纯铁）数份，各置于数个200mL烧杯中，加入与试样相近含量的主量元素，再根据试样中铜含量分别加入数份不同量的铜标准溶液A或铜标准溶液B，以下按分析步骤中“试样的处理”进行操作。

按“测量”测量吸光度。每一溶液的吸光度减去零含量溶液的吸光度为净吸光度，以净吸光度为纵坐标，铜元素含量为横坐标，绘制校准曲线。

或称取不同含量的同类标准物质按分析步骤操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

（5）结果计算　试样中铜的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Cu})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的铜量（mg）；

m——测量试液中所含的试样量（mg）。

十二、铁含量的测定

1. 重铬酸钾滴定法测定铁含量

（1）方法提要　试样用酸溶解后，经冒高氯酸烟，将铬等氧化并使铌酸等充分脱水，以热盐酸溶解可溶性盐类，再用氨水沉淀铁，使其与镍、钴、铬等元素分离。用稀盐酸溶解氢氧化铁，以钨酸钠为指示剂，用三氯化钛将三价铁还原为二价。过量的低价钛用重铬酸钾氧化为高价，再以二苯胺磺酸钠作指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定二价铁。

本方法适用于高温合金中铁含量的测定，测定范围为0.50%～20.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）、氨水（0.90g/mL）、盐酸（1+3）、盐酸（5+95）、硫酸（5+95）、氨水（5+95）。

2）三氯化钛（15%～20%）。

3）氯化铵：固体。

4）硫酸-磷酸混合酸：将150mL硫酸（1.84g/mL）、200mL磷酸（1.69g/mL）缓慢倒入650mL水中，并不断搅拌，冷却。

5）氢氧化钠溶液（10g/L、200g/L）。

6）钨酸钠溶液（250g/L）：称取25g钨酸钠置于200mL烧杯中，以90mL水溶解。若有沉淀，则应过滤，加入3mL磷酸，摇匀。

7）三氯化钛溶液：取三氯化钛用盐酸溶液（5+95）稀释20倍，摇匀。

8）二苯胺磺酸钠溶液（2g/L）。

9）硫酸亚铁铵溶液（45g/L）：称取4.5g硫酸亚铁铵 $[(NH_4)_2Fe(SO4)_2 \cdot 6H_2O]$ 溶解于100mL硫酸溶液（5+95）中，摇匀。

10）重铬酸钾标准溶液A $\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.020mol/L\right]$：称取0.4903g基准试剂重铬酸钾（预先经145~150℃烘1h并置于干燥器中冷却至室温）用水溶解，移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

11）重铬酸钾标准溶液B $\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.010mol/L\right]$：称取0.4903g基准试剂重铬酸钾（预先经145~150℃烘1h并置于干燥器中冷却至室温）用水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

（3）分析步骤

1）试样：铁的质量分数大于或等于10%时，称取0.50~2.00g试样（含铁5~40mg为宜）。当试样中钴、铝等元素的含量都高时，称取0.50~1.00g试样，精确至0.0001g。

铁的质量分数大于10%时，称取0.10~0.20g试样，精确至0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验，每次测定应带试剂空白。

3）测定

① 试液的制备：将试样置于400mL烧杯中，加入30~40mL盐酸（1.19g/mL）、5~7mL硝酸（1.42g/mL），盖上表面皿，微热至试样溶解完全。用少量水冲洗表面皿和烧杯内壁，加入10~15mL高氯酸（1.67g/mL），缓慢加热至冒烟，盖上表面皿，回流4~6min［若试样中铌、锆的质量分数大于0.1%，则加入15mL高氯酸，回流约10min］，移开表面皿，继续加热蒸发至糖浆状，稍冷，加入200mL热盐酸溶液（5+95）溶解可溶性盐类，加热至60~70℃，搅拌，滴加氨水（0.90g/mL）（若试样含钴，则在滴加氨水前应加入2~5g氯化铵）至出现的氢氧化物沉淀溶解比较缓慢后，再迅速地一次加入15~20mL氨水（0.90g/mL），并不断搅拌使钨酸等全部溶解，加热煮沸5min（若试样中钨、钼的质量分数大于2%，应再加10mL氨水，搅拌，加热2~3min，但不应煮沸）。稍静置，趁热用快速滤纸过滤，用热氨水（5+95）洗涤烧杯。若杯壁有沉淀，则用带橡胶头的玻璃棒擦净，全部移至滤纸上，用热氨水（5+95）洗涤沉淀7~10次后，再用热水洗涤1次或2次。

用30mL热盐酸溶液（1+3）分4次或5次将氢氧化铁沉淀溶解于原烧杯中，并用热盐酸溶液（5+95）洗涤滤纸5次或6次。

若试样中钨、钼的含量高，一次分离不彻底，则应进行二次分离。若试样中钒的

质量分数在0.1%以上，则应预分离：将所得溶液和洗液用水稀释至200mL，加热至60~70℃，不断搅拌，缓慢滴加氢氧化钠溶液（200g/L），待生成的氢氧化铁沉淀溶解变慢后，再一次加入5mL氢氧化钠溶液（200g/L），并煮沸5min，稍静置，趁热用快速滤纸过滤，用氢氧化钠溶液（10g/L）洗净烧杯，并洗涤滤纸3次或4次，再用热水洗涤3次或4次，用30mL热盐酸溶液（1+3）分4次或5次将氢氧化铁沉淀溶解于原烧杯中，并用热盐酸溶液（5+95）洗涤滤纸5次或6次。

② 滴定：以空白试验为试剂空白溶液，加入2.00mL硫酸亚铁铵溶液，然后再加硫酸-磷酸混合酸，并滴加3滴二苯胺磺酸钠溶液，以重铬酸钾标准溶液B滴定至终点，记下所消耗的毫升数。加入2.00mL硫酸亚铁铵溶液后，以重铬酸钾标准溶液B滴定至终点，记下所消耗的毫升数。

用水稀释上述溶液至130mL，搅拌，加入15滴钨酸钠溶液，滴加三氯化钛溶液至出现稳定的蓝色，缓慢滴加重铬酸钾标准溶液B至蓝色消失（宜在30℃左右氧化剩余的三氯化钛），不记毫升数。立即加入10mL硫酸-磷酸混合酸，滴入3滴二苯胺磺酸钠溶液，当铁的质量分数小于或等于10%时，用重铬酸钾标准溶液B滴定至溶液呈紫色30s不消失为滴定终点；当铁的质量分数大于10%时，用重铬酸钾标准溶液A滴定至溶液呈紫色30s不消失为滴定终点。

（4）结果计算　试样中铁的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Fe})=\frac{c[V-(V_1-V_2)]\times 0.05585}{m}\times 100\%$$

式中　c——重铬酸钾标准溶液的物质的量浓度（mol/mL）；

V——滴定试样溶液时所消耗重铬酸钾标准溶液的体积（mL）；

V_1——第一次滴定试剂空白溶液时所消耗重铬酸钾标准溶液的体积（mL）；

V_2——第二次滴定试剂空白溶液时所消耗重铬酸钾标准溶液的体积（mL）；

m——称样量（g）；

0.05585——铁的毫摩尔质量（g/mmol）。

2. 邻菲罗啉吸光光度法测定铁含量

（1）方法提要　试样经酸溶解，在硫酸介质中，用过硫酸铵氧化铬，以氨水使铁沉淀，而与铬、镍、钴等元素分离。在柠檬酸盐存在下，于pH值约为5时，用抗坏血酸将铁还原成二价，与邻菲罗啉生成橘红色络合物，于波长510nm处测量吸光度，从校准曲线上查得铁量。

本方法适用于镍基和钴基高温合金中铁含量的测定，测定范围为0.05%~3.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、氨水（0.90g/mL）、冰乙酸（1.05g/mL）、盐酸（1+1）、盐酸（1+99）、硫酸（1+1）、氨水（1+1）。

2）硝酸银溶液（10g/L）储存于棕色瓶中。

3）过硫酸铵溶液（250g/L）：现用现配。

4）柠檬酸铵溶液（100g/L）。

5）抗坏血酸溶液（50g/L）：现用现配。

6）邻菲罗啉溶液（2.5g/L）。

7）乙酸-乙酸钠缓冲溶液（pH 值约为 5）：称取 250g 结晶乙酸钠（$CH_3COONa_3 \cdot 3H_2O$），加入 100mL 冰乙酸，用水稀释至 1000mL，摇匀。

8）铁标准溶液 A（0.10mg/mL）：称取 0.1430g 三氧化二铁（预先于 110～120℃烘 2h，并于干燥器内冷却至室温），置于铂坩埚中，用 5g 焦硫酸钾于高温（600～700℃）处熔融至透明，冷却，用适量硫酸溶液（5+95）浸取，加热溶解盐类，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用硫酸溶液（5+95）稀释至刻度，混匀。

9）铁标准溶液 B（0.02mg/mL）：移取 50.00mL 铁标准溶液，置于 250mL 容量瓶中，用硫酸溶液（5+95）稀释至刻度，摇匀。

（3）分析步骤

1）试样：称取 0.20～0.50g 试样，精确至 0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验，每次测定均应带试剂空白。

3）测定

① 试液的制备：将试样置于 250mL 烧杯中，加入 25～30mL 盐酸（1.19g/mL）、5～6mL 硝酸（1.42g/mL），微热至试样溶解完全，稍冷，加入 15mL 硫酸溶液（1+1），继续加热蒸发至冒硫酸烟，冷却，加入 50mL 水，煮沸溶解盐类，再用水稀释至约 150mL，加入 5mL 硝酸银溶液、15mL 过硫酸铵溶液，将试液煮沸至出现大气泡，使过量的过硫酸铵完全分解，稍冷。

用氨水中和试液至沉淀析出，并过量 15～20mL，不断搅拌，加热至沸，保温 10min，趁热以快速滤纸过滤，用热的氨水（1+99）洗涤沉淀 8～10 次。以预先置于原烧杯中近沸的 20mL 盐酸溶液（1+1）溶解沉淀于 100mL 容量瓶中，用热的盐酸溶液（1+99）充分洗涤滤纸至无铁离子为止（用硫氰酸钾溶液检查），冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。

显色液：移取 5.00～ 20.00mL 试液（含铁 0.04～0.20mg）置于 100mL 容量瓶中，加入 30mL 水、5mL 柠檬酸铵溶液、10mL 缓冲溶液、5mL 抗坏血酸溶液，准确加入 10.00mL 邻菲罗啉溶液（若室温低于 15℃，则应将试液置于 50～60℃热水浴中保持 10～15min，冷却至室温后，再用水稀释至刻度，摇匀，否则铁的显色缓慢且不完全），用水稀释至刻度，摇匀，放置 10min。

② 测量：将显色液移入 1～2cm 吸收皿中，以空白试验为参比，于 510nm 波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铁量。

4）校准曲线的绘制：于数个 100mL 容量瓶中，依次加入 0.00mL、3.00mL、6.00mL、9.00mL、12.00mL、15.00mL 铁标准溶液 B，各加入 40mL 水、5mL 柠檬酸铵溶液、10mL 缓冲溶液，以下按试样溶液显色，以未加铁的那份溶液为参比，测量吸光度。

（4）结果计算　试样中铁的质量分数的计算公式为

$$w(Fe)=\frac{m_1}{m}\times100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的铁量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

十三、钨含量的测定

1. 辛可宁-乙萘喹啉重量法测定钨含量

（1）方法提要　试样用盐酸、硝酸溶解，钨以钨酸的形状沉淀析出，加入辛可宁使钨沉淀完全，经过滤、灼烧后得到不纯的三氧化钨，经无水碳酸钠熔融，以水浸取熔块（含铌、钽的试样则在此时用镁铵合剂进行沉淀分离），过滤以分离掉不纯三氧化钨中的铁、钛，再以乙萘喹啉溶液沉淀滤液中的钨，经灼烧和氢氟酸除硅后得到较纯的三氧化钨，扣除其中夹带的钼、铬、钒的氧化物质量，即可得到纯三氧化钨的质量。

本方法适用于高温合金中钨含量的测定，测定范围为 1.00%~30.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、氨水（0.90g/mL）、盐酸（1+1）、硫酸（1+2）、硫酸（5+95）、磷酸（1+1）、氨水（1+1）。

2）无水碳酸钠：固体。

3）柠檬酸溶液（500g/L）。

4）氢氧化钠溶液（200g/L）。

5）辛可宁溶液：100g/L 的盐酸溶液（1+1）溶液。

6）辛可宁洗涤液：移取 25mL 辛可宁溶液，用水稀释至 1000mL，摇匀。

7）碳酸铵洗涤液（50g/L）。

8）镁铵合剂溶液：称取 20g 硫酸镁（$MgSO_4\cdot7H_2O$）、40g 氯化铵溶于适量水中，加入 40mL 氨水，用水稀释到 500mL，摇匀。

9）镁铵合剂洗涤液：移取 125mL 镁铵合剂，用水稀释至 500mL，摇匀。

10）乙萘喹啉溶液（20g/L）：称取 2g 乙萘喹啉置于 50mL 水中，在不断搅拌下滴加 2mL 硫酸（1.84g/mL）使其全部溶解，用水稀释至 100mL，摇匀。

11）乙萘喹啉洗涤液。移取 5mL 乙萘喹啉溶液，用水稀释至 100mL，摇匀。

12）铬标准溶液 A（0.10mg/mL）：称取 0.2829g 基准重铬酸钾（预先在 150℃烘干 1h）溶于适量水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

13）铬标准溶液 B（0.01mg/mL）：移取 25.00mL 铬标准溶液 A 置于 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

14）二苯胺基脲乙醇溶液（2g/L 的乙醇溶液）：称取 4g 邻苯二甲酸酐，溶于 100mL 热的乙醇中，然后加入 0.2g 二苯胺基脲，储于棕色瓶中（使用期不超过两周）。

15）甲基红指示剂：1g/L 的乙醇溶液。

16）酚酞指示剂：1g/L 的乙醇溶液。

17）硫酸高铁溶液：Fe(Ⅲ）含量为 1mg/mL。

（3）分析步骤

1）试样：按表 4-4 称取试样，精确至 0.0001g。

表 4-4　试样量

钨的质量分数（%）	称样量/g
1.00～3.00	5.00～3.00
>3.00～6.00	3.00～1.50
>6.00～10.00	1.50～1.00
>10.00～20.00	1.00～0.50
>20.00～30.00	0.50

称样量以试液中钨量为 100mg 为宜。试样中钨的质量分数在 1%～2% 时，称样量可控制在试液中钨量为 50mg 以上。若试样中钛含量高于钨含量，则可适当减少称样量。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于 400mL 烧杯中，加入 60～80mL 盐酸（1.19g/mL），微热溶解试样，慢慢滴加硝酸（1.42g/mL），直至试样全部溶解。将试液小心蒸发至干，并持续 5min，稍冷，加入 30mL 盐酸（1.19g/mL），加热溶解盐类。滴加 1～2mL 硝酸（1.42g/mL）（此时钨酸沉淀中不应有黑色的细粒，否则应再加入 1～2mL 硝酸），缓慢小心地蒸发试液至糖浆状，加入 30mL 盐酸溶液（1+1），加热溶解盐类，加入 120mL 沸水后，再慢慢加入 10mL 辛可宁溶液及少许纸浆，充分搅拌，微沸试液 30min，放置过夜（或微沸 2h）。用带有少量纸浆的致密定量滤纸过滤，以辛可宁洗涤液充分洗涤沉淀 8～10 次，黏附在烧杯壁上的沉淀可分数次用氨水（1+1）湿润的小滤纸片擦净。将沉淀及滤纸连同擦烧杯壁的小滤纸片一并放入铂坩埚内，烘干并灰化后，于 750～800℃的高温炉中灼烧 30min，取出冷却。

于铂坩埚内加入 5g 无水碳酸钠，移入温度为 950～1000℃的高温炉中熔融 5min，取出冷却后，置于原 400mL 烧杯中，加入 100mL 热水浸取熔块，并用热水冲洗铂坩埚数次，加热至熔块完全溶解，并煮沸数分钟，稍冷，用致密定量滤纸过滤，以热的碳酸铵洗涤液洗涤 10 余次［含铌、钽的试样，在加热溶解熔块和煮沸数分钟后，应加入 25mL 镁铵合剂溶液（试样中若铌、钽含量较高，则可适当多加镁铵合剂溶液）充分搅拌后，于 70～80℃保温 1h，然后用致密定量滤纸过滤，以镁铵合剂洗涤液充分洗涤沉淀 10 余次］，弃去沉淀。

② 测量：于滤液中加入 2 滴甲基红指示剂，用盐酸溶液（1+1）中和试液至红色，并过量 3 滴或 4 滴，煮沸试液 1～2min，加入 30mL 乙萘喹啉溶液，于 60～70℃保温 30min，用致密定量滤纸过滤，用乙萘喹啉溶液洗涤液充分洗涤沉淀 10 余次，将沉

淀和滤纸移入已恒重（m_2）的铂坩埚中，烘干和灰化后，于750～800℃的高温炉中灼烧30min，取出冷却。以少量水湿润沉淀，加入4～6滴硫酸溶液（1+2）、2～3mL氢氟酸（1.15g/mL），加热蒸发至冒尽硫酸烟，重新移入750～800℃的高温炉中灼烧30min，取出稍冷，置于干燥器中，冷却至室温，称量，并反复灼烧至恒重（m_1）。

向铂坩埚中加入5～10mL氢氧化钠溶液，微热至沉淀完全溶解［对于铌、钽含量较高的成分复杂的试样，在用氢氧化钠溶液微热溶解沉淀后，若发现仍有不溶物，则应将此不溶物过滤出，经洗涤、烘干、灰化，在800℃灼烧后取出，在干燥器中冷却至室温，称量，应在m_1中减去该质量。经检验，此种碱不溶物有较多的铌、钽］，冷却，移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，用以测定较纯三氧化钨中夹带的钼、铬、钒氧化物的质量（m_3）。

（4）结果计算　试样中钨的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{W})=\frac{[m_1-m_2-m_3]\times 0.7930}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——铂坩埚和三氧化钨的质量（g）；

m_2——铂坩埚的质量（g）；

m_3——三氧化钼、三氧化二铬、五氧化二钒的质量之和（g）；

0.7930——三氧化钨换算为钨的系数；

m——称样量（g）。

2. 硫氰酸盐吸光光度法测定钨含量

（1）方法提要　在6mol/L盐酸介质中，钨经氯化亚锡和三氯化钛还原至五价，与硫氰酸盐形成黄色络合物，于400nm或420nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得钨量。

钒有干扰，可用校正系数将其扣除。钼的干扰可在校准曲线系列溶液中加入与试样相近含量的钼予以抵消。铌和铜的干扰，可用草酸络合而消除。其他离子的影响以参比液抵消。

本方法适用于高温合金中钨含量的测定，测定范围为0.10%～20.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、硫酸（1+1）。

2）三氯化钛（15%～20%）。

3）三氯化钛溶液：取5mL三氯化钛（15%～20%）置于15mL盐酸（1.19g/mL）中，加数颗锌粒，稍放置，用水稀释至约50mL，摇匀，现用现配。

4）草酸溶液（100g/L）。

5）氢氧化钠溶液（200g/L）。

6）钨标准溶液（1.00mg/mL）：称取0.6305g光谱纯的三氧化钨（预先在800℃灼烧30min），置于铂皿中，加入10～15mL氢氧化钠溶液，加热溶解，冷却至室温，移入

500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，再移入干燥的塑料瓶内储存。

7）氯化亚锡溶液（5g/L）：称取5g 氯化亚锡，置于500mL 盐酸中，加热溶解，稍冷，用水稀释至1000mL，摇匀。现用现配。

8）硫氰酸钾溶液（250g/L）。

9）锌粒：无砷锌粒，三级。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.10g 试样（钨的质量分数小于1%时，称取0.20g 试样），精确至0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于150mL 烧杯中，加入20～25mL 盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，稍冷，加入12mL 磷酸（1.69g/mL）、12mL 硫酸溶液（1+1），加热蒸发至冒硫酸烟1～2min（溶解试样后，若仍有碳化物，则可在冒硫酸烟时滴加硝酸予以破坏），冷却，加入约50mL 水，煮沸溶解盐类（试样中含铌或铜时，应加入10mL 草酸溶液，煮沸10min），冷却至室温，移入100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

显色液：当钨的质量分数大于或等于6%时，移取5.00～10.00mL 试液置于50mL 容量瓶中，加入约30mL 氯化亚锡溶液，准确加入1.00mL 三氯化钛溶液、3.00mL 硫氰酸钾溶液，用氯化亚锡溶液稀释至刻度，摇匀，放置15min。当钨的质量分数大于6%时，移取5.00mL 试液置于100mL 容量瓶中，加入60～70mL 氯化亚锡溶液，准确加入2.00mL 三氯化钛溶液，加入6.00mL 硫氰酸钾溶液，用氯化亚锡溶液稀释至刻度，摇匀，放置15min。

参比液：移取5.00～10.00mL 试液置于50mL 容量瓶中，当钨的质量分数大于6%时，移取5.00mL 试液放入100mL 容量瓶中，用氯化亚锡溶液稀释至刻度，摇匀。

② 测量：将显色液移入0.5～2cm 吸收皿中，对照参比液，于400nm 或420nm 波长处测量吸光度，从校准曲线上查得钨量。

3）校准曲线的绘制：钨校准曲线A（适用于钨的质量分数大于或等于1%）：称取0.10g 与试样主要成分（镍、铁、铬、钼、钴等）含量相近但不含钨的合金试样数份（或配制合成溶液数份），置于150mL 烧杯中，依次加入0.00mL、3.00mL、6.00mL、9.00mL、12.00mL、15.00mL、18.00mL、21.00mL 钨标准溶液，各加入20～25mL盐酸（1.19g/mL）、3～5mL 硝酸（1.42g/mL），以下按试样溶解，转移试液于100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

钨校准曲线B（适用于含钨的质量分数小于1%）：称取0.20g 与试样主要成分（镍、铁、铬、钼、钴等）含量相近但不含钨的合金试样数份（或配制合成溶液数份），置于150mL 烧杯中，依次加入0.00mL、0.5mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL 钨标准溶液，各加入20～25mL 盐酸（1.19g/mL）、3～5mL 硝酸（1.42g/mL），以下按试样溶解，转移试液于100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

移取10.00mL 上述溶液置于数个100mL 容量瓶中，按“显色液”中的规定加入氯

化亚锡溶液，按试样溶液进行显色操作，测量其吸光度。以吸光度为纵坐标，相应的钨量为横坐标，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中钨的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{W}) = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的钨量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

十四、铌含量的测定

1. 四苯砷氯盐酸盐重量法测定铌含量

（1）方法提要　试样用酸溶解，在浓度大于5mol/L的氢氟酸介质中，铌（钽）被四苯砷氯盐酸盐完全沉淀，过滤后，烘干、灰化、灼烧成氧化物，称量。

本方法适用于高温合金中铌含量的测定，也适用于钽含量的测定，测定范围为0.50%（质量分数）以上。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）。

2）酒石酸溶液（200g/L）。

3）四苯砷氯盐酸盐溶液（20g/L）。

4）洗涤液：于1000mL稀氢氟酸溶液［氢氟酸溶液的含量不应小于20%（体积分数）］中加入10mL四苯砷氯盐酸盐溶液，混匀。

（3）分析步骤

1）试样：称取1.00g试样，精确至0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于250mL塑料烧杯中，加入20mL盐酸（1.19g/mL）、5mL硝酸（1.42g/mL）［若试样中钨含量较高，则可在溶解时先加入20mL氢氟酸（1.15g/mL），然后再补加氢氟酸，使总量为60mL。若试样不易溶解，则可适当调整盐酸及硝酸的用量］，于沸水浴中加热溶解，加入60mL氢氟酸（1.15g/mL）、15mL酒石酸溶液，继续于沸水浴中保温20min（若有碳化物等不溶物存在，则应经塑料漏斗过滤，用少量水洗涤滤纸数次），以水稀释试液至120mL左右，在不断搅拌下加入25mL四苯砷氯盐酸盐溶液，再置于热水浴中保温30min，用中速定量滤纸并加少量纸浆过滤，用洗涤液充分洗涤沉淀15次以上。

② 测量：将滤纸及沉淀物置于铂坩埚中（勿折叠），于通风橱内的电炉上烘干后，再折叠滤纸，继续烘滤纸至焦黄，移入已恒重的瓷坩埚（m_2）中，灰化后，在高温炉中于900℃灼烧30min，取出稍冷，于干燥器中冷却至室温，称量，并反复灼烧至恒重（m_1）。

（4）结果计算　试样中铌的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Nb}) = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.6990}{m} \times 100\%$$

式中 m_1——沉淀及瓷坩埚的质量（g）；

m_2——瓷坩埚的质量（g）；

m——称样量（g）；

0.6990——五氧化二铌换算成铌的系数。

注意：若试样只含钽，则经灼烧后沉淀为五氧化二钽，五氧化二钽换算成钽的系数为0.8198。若试样中铌和钽共存，则沉淀为铌和钽的混合氧化物。在计算时，可先用其他方法测得钽的含量，换算成五氧化二钽的质量，再从铌和钽的混合氧化物的质量中减去这个质量，从而得出铌的含量。

2. 氯代磺酚C吸光光度法测定铌含量

（1）方法提要　试样用酸溶解，在3mol/L盐酸介质中，有酒石酸存在的情况下，铌与氯代磺酚C形成蓝色络合物，于660nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铌量。

钨、钒等元素的影响可用酒石酸络合而消除。高含量钼的影响可用抗坏血酸还原而消除。钽干扰严重，故本方法不适用于含钽试样。

本方法适用于高温合金中铌含量的测定，不适用于含钽试样中铌含量的测定，测定范围为0.10%~3.00%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、乙醇（95%）、硫酸（1+1）、硫酸（1+9）、氢氟酸（1+6）、盐酸（1+1）、磷酸（1+1）。

2）酒石酸溶液（300g/L）。

3）EDTA（乙二胺四乙酸二钠）溶液（10g/L）。

4）抗坏血酸溶液（25g/L）：现用现配。

5）铌标准溶液A（0.25mg/mL）：称取0.3578g预先干燥至恒量的高纯五氧化二铌，置于50mL瓷坩埚中，加入12g焦硫酸钾，放入高温炉，于650℃熔融至透明，取出冷却，置于400mL烧杯中，用70mL酒石酸溶液浸取熔块，煮沸至溶液透明，稍冷，加入200mL硫酸溶液（1+1），冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6）铌标准溶液B（0.10mg/mL）：移取20.00mL铌标准溶液A，置于50mL容量瓶中，用硫酸溶液（1+9）稀释至刻度，摇匀。

7）氯代磺酚C溶液（0.5g/L）。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.05~0.20g试样（含铌0.2~1mg），精确至0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于150mL烧杯中，加入15~20mL盐酸（1.19g/mL）、3~5mL硝酸（1.42g/mL）、2mL磷酸溶液（1+1）[试样中钨的质量分数大于10%时，应加入3mL磷酸溶液（1+1），制备校准曲线溶液时也应加入相近量的钨和等量的磷酸]，加热至试样溶解，稍冷，加入8mL硫酸溶液（1+1），蒸发至微冒硫酸烟时，滴

加硝酸破坏碳化物，继续加热至冒硫酸烟，冷却后，沿杯壁加入20mL酒石酸溶液，加少量水并煮沸至溶液透明，冷却，移入100mL［铌的质量分数大于1%时，可将试液稀释至250mL容量瓶中，制备校准曲线时也稀释至250mL容量瓶中，并加入铌标准溶液A，且试液放置时间不宜太久］容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

当试样中钼的质量分数大于5%时，应对试液做如下处理：移取5.00mL试液置于50mL容量瓶中，加入5mL EDTA溶液、2mL抗坏血酸溶液，于沸水浴中煮沸1min，取出立即以流水冷却至室温，加入25mL盐酸溶液（1+1）、5mL乙醇（95%）。

当试样中铪（锆）的质量分数大于0.5%时，应对试样做如下处理：试样加入适量的盐酸（1.19g/mL）和硝酸（1.42g/mL）溶解后，稍冷，加入10mL硫酸（1.84g/mL）［注意：勿加磷酸溶液（1+1）］，加热蒸发至冒硫酸烟1~2min。冷却后，加入30mL酒石酸溶液，加热溶解盐类，煮沸试液至透明，冷却至室温，移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

显色液：移取5.00mL试液置于50mL容量瓶中，加入5mL EDTA溶液、25mL盐酸溶液（1+1）、5mL乙醇，摇匀后，准确加入3.00mL氯代磺酚C溶液，用水稀释至刻度，摇匀，在20~35℃放置40min。

② 测量：移取部分显色液置于2cm吸收皿中，然后向剩余的显色液中滴加0.75mL氢氟酸溶液（1+6），充分摇动至试液蓝色消失，并以此试液作为参比液，于660nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铌量。

3）校准曲线的绘制：称取0.05~0.20g与试样同基体但不含铌、钼的合金样品数份（或配成不含铌、钼的合成底液数份），各加入适量的盐酸（1.19g/mL）和硝酸（1.42g/mL），加热溶解，加入2mL磷酸溶液（1+1）、8mL硫酸溶液（1+1），加热蒸至冒硫酸烟，冷却后，依次加入0.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL铌标准溶液B或铌标准溶液A，各加入20mL酒石酸溶液及少量水，煮沸至溶液透明，冷却至室温，移入100mL或250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。以下按试样溶液显色、测量，逐个向剩余的显色液中加入0.75mL氢氟酸（1+6）溶液作为参比液，测量出每份溶液的吸光度。

以吸光度为纵坐标，相应的铌量为横坐标绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中铌的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Nb})=\frac{m_1}{m}\times100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的铌量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

十五、钽含量的测定

在此介绍焦性没食子酸吸光光度法。

1. *方法提要*

在盐酸和硝酸介质中，有氟化氢铵存在的情况下，钽被四苯砷氯盐酸盐完全沉淀而与钛、钼、钨、铬及大部分铌等干扰元素分离。沉淀用硝酸-高氯酸分解。在微酸性

的草酸铵溶液中钽与焦性没食子酸生成黄色络合物，于400nm或420nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得钽量。

本方法适用于高温合金中钽含量的测定，测定范围为0.20%~5.00%（质量分数）。

2. 主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、高氯酸（1.67g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）。

2）氟化氢铵：固体。

3）草酸铵：固体。

4）草酸铵溶液（30g/L）。

5）四苯砷氯盐酸盐溶液（20g/L）：应过滤后使用。

6）洗涤液：于500mL水中，加入10g氟化氢铵、5mL四苯砷氯盐酸盐溶液、30mL盐酸（1.19g/mL），摇匀。

7）钽标准溶液（0.40mg/mL）。

8）焦性没食子酸溶液（300g/L）：用大约95℃的热水配制，冷却至室温，现用现配。

注意：该溶液若用热的微酸性的草酸铵溶液（pH值约为2）配制，冷却至室温，则可放置2~3周仍不变色。

3. 分析步骤

（1）试样　称取0.10~0.50g试样（含钽2mg以上），精确至0.0001g。

（2）测定

1）试液的制备：将试样置于300mL塑料烧杯中，加入25~30mL盐酸（1.19g/mL）、5~10mL硝酸（1.42g/mL），盖上塑料盖，于沸水浴中加热，待试样完全溶解后，加入5g氟化氢铵，继续在沸水浴中加热约30min，取出，以温水稀释试液至约120mL，用塑料棒搅匀，加入20mL四苯砷氯盐酸盐溶液以及少量纸浆，搅匀，再置于近沸的水浴中保温30min，取出稍冷，用塑料漏斗和致密定量滤纸进行过滤，并用滤纸片擦净塑料杯壁上的沉淀，用洗涤液充分洗涤10次以上。

将沉淀和滤纸移入已盛有约30mL硝酸（1.42g/mL）的150mL烧杯中，先微热数分钟，再加入4mL高氯酸和8mL硫酸溶液（1+1），继续加热使沉淀和滤纸完全破坏，然后于高温处仔细地把高氯酸烟和硫酸烟冒尽（氟离子对钽与焦性没食子酸形成络合物有严重干扰，因此应将其驱尽。即当开始冒硫酸烟时就应敞开烧杯冒烟约1min，稍冷，用少量水冲洗杯壁和表面皿，继续加热，并敞开烧杯将硫酸烟冒尽），直至杯底的白色盐类干涸为止，稍冷，再准确加入4.00mL硫酸溶液（1+1）［溶液的pH值对钽和焦性没食子酸形成的络合物有较大影响，因此应将硫酸烟冒尽后，再准确加入一定量的硫酸溶液（1+1），使溶液的pH值较一致。若试样中钽含量较高，白色盐类较多，则可多加1~3mL硫酸溶液（1+1）］、50mL草酸铵溶液及2g草酸铵，加热煮沸至试液透明，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

显色液：移取20.00~25.00mL试液置于50mL容量瓶中（若称取试样中钽的总含量少于4mg时，则可不经过分取试液，而直接在100mL容量瓶中显色，即将试液移入100mL容量瓶中后，准确加入40.00mL焦性没食子酸，用水稀释至刻度，摇匀），准确加入20.00mL焦性没食子酸溶液，用草酸铵溶液稀释至刻度，摇匀。

2）测量：将显色液移入1cm吸收皿中，以参比液（与校准曲线参比液相同）为参比，于400nm或420nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得钽量。

3）校准曲线的绘制　称取0.1~0.5g与试样主量元素钛、钼等含量相近但不含钽的合金样品两份（或配制合成底液两份），与试样同时按试样溶解，并将两份底液一起移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

移取20.00~25.00mL底液数份置于数个50mL容量瓶中，依次加入0.00mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL、3.00mL、4.00mL钽标准溶液，各准确加入20.00mL焦性没食子酸溶液，以下按试样溶液显色，以不加钽的那份溶液为参比液，测量出每份溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标，相应的钽量为横坐标，绘制成校准曲线。

4. 结果计算

试样中钽的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ta})=\frac{m_1}{m}\times100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的钽量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

十六、锆含量的测定

1. 偶氮胂Ⅲ直接吸光光度法测定锆含量

（1）方法提要　试样用盐酸、硝酸及少量氢氟酸溶解，试液经冒硫酸烟驱尽氟离子。在约40%的硝酸介质中，锆与偶氮胂Ⅲ生成蓝色络合物，于670nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得锆量。

钨和质量分数小于4%的铌有影响，可用酒石酸络合而消除；钽和质量分数大于4%的铌有干扰，可用抵消法消除；铪有严重干扰；其他元素的影响以参比液抵消。

本方法适用于高温合金中锆含量的测定，测定范围为0.02%~0.20%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、过氧化氢（1.10g/mL）、氨水（0.90g/mL）、盐酸（1+1）、硝酸（1+1）、硝酸（5+95）、硫酸（1+1）。

2）尿素溶液（50g/L）：现用现配。

3）酒石酸溶液（200g/L）。

4）氟化铵溶液（200g/L）。

5）锆标准溶液A（0.10mg/mL）：称取0.1351g预先干燥至恒量的光谱纯二氧化

锆，置于铂坩埚中，加入5g焦硫酸钾，放入高温炉中，于650～700℃熔融至透明，取出冷却；用25mL盐酸溶液（1+1）浸取熔块于300mL烧杯中，用水稀释至约150mL，再加氨水（0.90g/mL）至析出沉淀（pH值约为9），并过量10mL，使锆沉淀完全；用快速滤纸过滤，用水洗涤沉淀5次或6次，再用50mL热的硝酸溶液（1+1）将沉淀溶解于1000mL容量瓶中，用水洗涤滤纸8～10次，稍冷，再补加75mL硝酸（1.42g/mL），冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。

6）锆标准溶液B（0.02mg/mL）：移取50.00mL锆标准溶液A，置于250mL容量瓶中，用硝酸溶液（5+95）稀释至刻度，摇匀。

7）偶氮胂Ⅲ溶液（1g/L）。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.10g试样，精确至0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于200mL石英烧杯中，加入20～25mL盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL）、15～20滴氢氟酸（1.15g/mL），微热至试样完全溶解。准确加入10.00mL硫酸溶液（1+1）[若试样中锆的质量分数低于0.05%，应加入5.00mL硫酸溶液（1+1），然后加入15mL硝酸（1.42g/mL）]，继续加热蒸发至冒硫酸烟（硫酸刚冒烟时离开热源，冷却试液，用少量水冲洗杯壁和表面皿，再继续加热蒸发至冒硫酸浓烟；不盖表面皿，以便驱尽氟离子），冷却，加入15mL酒石酸溶液，用少量水吹洗杯壁，煮沸溶解盐类（注意此时试液的颜色），用水稀释至约60mL，滴加3～5滴过氧化氢，稍放置，加热煮沸至试液呈上述溶解盐类后的颜色（煮沸分解过量的过氧化氢时，试液由黄色变为原来的溶解盐类后的颜色即可。若煮沸时间过长，试液又呈淡黄色，则对结果会有影响），冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

显色液：移取10.00mL试液（若试样中锆的质量分数低于0.05%，则应移取20.00mL试液）置于50mL容量瓶中，加入20mL硝酸（1.42g/mL）（加入的硝酸宜为无色的，若硝酸带有棕黄色，则应将硝酸煮沸，冷却后再用）、5mL尿素溶液，立即沿容量瓶壁吹入少量水，摇匀，放置5min。准确加入5.00mL偶氮胂Ⅲ溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置15～20min。

参比液：移取10.00mL试液（若试样中锆的质量分数低于0.05%，则应移取20.00mL试液）置于50mL容量瓶中，加入20mL硝酸（1.42g/mL）、5mL尿素溶液，立即吹入少量水，摇匀后放置5min，先加入5mL氟化铵溶液，再准确加入5.00mL偶氮胂Ⅲ溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

② 测量：将显色液移入1～2cm吸收皿中，于670nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得锆量。

3）校准曲线的绘制：称取0.1g与试样主要成分相近但不含锆的合金样品数份或配制合成溶液数份（虽经酒石酸络合，但铌的质量分数在4%以上时仍有负偏差，钼也有微弱的影响，在制备校准曲线的溶液时，应加入与试样相近量的铌、钼来抵消），

置于数个 200mL 石英烧杯中，依次加入 0.00mL、1.00mL、2.50mL、5.00mL、7.50mL、10.00mL 锆标准溶液 B，各加入 20mL 盐酸（1.19g/mL）、3～5mL 硝酸（1.42g/mL）、15～20 滴氢氟酸（1.15g/mL），微热至样品溶解，加入 10.00mL 硫酸溶液（1+1）[若试样中锆的质量分数低于 0.05%，则应加入 5.0mL 硫酸溶液（1+1），然后加入 15mL 硝酸（1.42g/mL）]，继续加热蒸发至冒硫酸烟（不盖表面皿，以便驱尽氟离子），以下按试样溶液显色。以不加锆的那份溶液为参比液，测量其吸光度，绘制校准曲线。

（4）结果计算　试样中锆的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Zr}) = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的锆量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

2. 钽试剂-苯萃取-偶氮胂Ⅲ吸光光度法测定锆含量

（1）方法提要　试样于盐酸、硝酸及氟化铵存在的情况下溶解，在 0.2～4.5mol/L 的盐酸介质中，锆与钽试剂形成的络合物被苯萃取，以硫酸溶液（2+3）反萃取锆，在硫酸溶液（2+3）介质中锆与偶氮胂Ⅲ生成蓝色络合物，于 670nm 波长处测量吸光度，从工作曲线上查得锆量。

铁有影响，可用 6mol/L 盐酸洗去，铌、钛、钨、钼等元素虽被萃取，但不被硫酸溶液（2+3）反萃取，故不影响测定。

本方法适用于高温合金中锆含量的测定。测定范围为 0.03%～0.20%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、氨水（0.90g/mL）、盐酸（1+1）、硝酸（1+1）、硝酸（5+95）、硫酸（2+3）。

2）苯。

3）柠檬酸溶液（400g/L）。

4）氟化铵溶液（100g/L）。

5）尿素溶液（200g/L）：现用现配。

6）结晶三氯化铝（$AlCl_3 \cdot 6H_2O$）溶液（400g/L）。

7）钽试剂（N-苯甲酰-N-苯胲）：40g/L 冰乙酸溶液，现用现配。

8）锆标准溶液 A（0.10mg/mL）：同偶氮胂Ⅲ直接吸光光度法。

9）锆标准溶液 B（0.01mg/mL）：称取 25.00mL 锆标准溶液 A，置于 250mL 容量瓶中，用硝酸溶液（5+95）稀释至刻度，摇匀。

10）偶氮胂Ⅲ溶液（1g/L）：应过滤后使用。

（3）分析步骤

1）试样：称取 0.05～0.10g 试样，精确至 0.0001g。

2）测定

① 试液的制备：将试样置于100mL石英烧杯中，加入10mL盐酸（1.19g/mL）、2～3mL硝酸（1.42g/mL）、2mL氟化铵溶液，微热至试样完全溶解，再加入3～6mL柠檬酸溶液（视钨、铌含量而定，若试样中不含钨和铌，可不加柠檬酸溶液），继续蒸发至试液体积约为10mL，冷却（由于显色液中宜控制锆量为5～20μg，故当试样中锆含量较高时，可在试样溶解后，将试液稀释至一定体积，再移取部分试液进行萃取。注意，此时萃取液的酸度应符合要求）；加入2mL尿素溶液，移入预先盛有5mL结晶三氯化铝溶液和3mL钽试剂溶液的60mL分液漏斗中，用少量水冲洗石英烧杯三次，将洗液并入分液漏斗中，用水稀释至试液体积约为30mL；加入10mL苯，剧烈振荡2min，静置分层后，弃去水相［若有机相中有铁离子存在，则可用5mL盐酸（1+1）洗涤一次］；于分液漏斗中加入5mL硫酸溶液（2+3），剧烈振荡2min，将水相放入原石英烧杯中，弃去有机相。

显色液：将水相加热蒸发至冒硫酸烟，滴加5滴硝酸（1.42g/mL），继续加热冒烟，如此反复滴加硝酸直至钽试剂被完全破坏，将硫酸蒸干（硫酸烟完全除尽），冷却；准确加入10.00mL硝酸（1.42g/mL），沿杯壁吹入少量水，加热使盐类溶解（蒸发后体积不宜过小，以免酸度变化较大），冷却，移入25mL容量瓶中，加入1mL尿素溶液，立即沿容量瓶壁吹入少量水（加尿素后应立即吹水摇匀，否则会析出不易溶解的沉淀。若已析出沉淀，则可在热水浴中加热使其溶解），摇匀，5min后准确加入2.00mL偶氮胂Ⅲ溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

② 测量：将显色液移入1cm吸收皿中，以参比液（与校准曲线的参比液相同）为参比，于670mn波长处测量吸光度，从校准曲线上查得锆量。

3）校准曲线的绘制：于数个100mL石英烧杯中，依次加入0.00mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL、5.00mL、7.00mL、10.00mL锆标准溶液B，加热蒸发至干，冷却，各加10.00mL硝酸（1.42g/mL），沿杯壁吹入少量水，加热溶解盐类，以下按试样溶液显色，以不加锆的那份溶液为参比液测量其吸光度。以吸光度为纵坐标，相应的锆量为横坐标，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中锆的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Zr})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的锆量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

十七、稀土含量的测定

1. 萃取分离-偶氮胂Ⅲ吸光光度法测定铈含量

（1）方法提要　试样用酸溶解，试液经水解分离钨、铌、钼、钛及大部分锆后，在含有0.13mol/L溴酸钠的8.5～10mol/L硝酸介质中，用甲基异丁基甲酮萃取铈（Ⅳ），使其与其他稀土元素、铁、镍和部分锆分离，然后用过氧化氢-硝酸溶液反萃取铈，铈与偶氮胂Ⅲ生成蓝色络合物，于675nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铈量。

本方法适用于高温合金中铈含量的测定，测定范围为 0.003%～0.20%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、高氯酸（1.69g/mL）、过氧化氢（1.10g/mL）、盐酸（1+50）、硝酸（1+1）、硝酸（5+95）。

2）氢氧化钠：固体。

3）抗坏血酸：固体。

4）硝酸（1mol/L）：存放于暗处。

5）氢氧化钠溶液（50g/L）。

6）二甲基黄乙醇溶液：1g/L 乙醇溶液。

7）反萃取液：过氧化氢与硝酸（1mol/L）按体积比 1∶10 混合，现用现配。

8）溴酸钠溶液（2mol/L）。

9）混合洗液：溴酸钠溶液与硝酸（1mol/L）按体积比 1∶15 混合，现用现配。

10）甲基异丁基甲酮（MIBK）溶液：取溴酸钠溶液 1 份、硝酸（1mol/L）15 份及甲基异丁基甲酮 15 份，一起置于分液漏斗中，振荡 1min，静置，弃去水相，有机相备用，随用随时处理。

11）铈标准溶液 A（15μg/mL）：称取 0.0184g 预先在 750℃灼烧 10～15min 的二氧化铈，置于 150mL 烧杯中，加入 30mL 硝酸溶液（1+1）、1～2mL 过氧化氢，摇匀，微热至二氧化铈全部溶解，并煮沸 10～20min，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用硝酸溶液（5+95）稀释至刻度，摇匀。

12）铈标准溶液 B（1.5μg/mL）：移取 50.00mL 铈标准溶液 A，置于 500mL 容量瓶中，用硝酸溶液（5+95）稀释至刻度，摇匀。

13）偶氮胂Ⅲ溶液（1g/L）。

14）磺基水杨酸溶液（100g/L）：配制时用氢氧化钠调节至 pH 值约为 2.4。

15）一氯乙酸溶液（100g/L）：配制时用氢氧化钠调节至 pH 值约为 2.4。

16）磷酸二氢钾溶液（20g/L）。

17）偶氮胂Ⅲ显色液：于 1000mL 容量瓶中加入 50mL 偶氮胂Ⅲ溶液（1g/L）、100mL 磺基水杨酸溶液和 100mL 一氯乙酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

重配偶氮胂Ⅲ显色液时，应校正校准曲线，因偶氮胂Ⅲ质量对铈的测定影响较大。

（3）分析步骤

1）试样：称取 0.50g 试样（铈的质量分数大于 0.015% 时可减少称样量），精确至 0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验，每次测定都应带试剂空白。

3）测定

① 试液的制备：将试样置于 100mL 烧杯中，加入 20～30mL 盐酸（1.19g/mL）、5～6mL 硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，加入 1.5～3mL 高氯酸（1.69g/mL），加热蒸发至冒高氯酸烟，使铬氧化完全，继续蒸发至近干（应将高氯酸蒸发至近干，否

则不易水解完全。但若在高温下蒸发过干，又会使结果偏低，故应谨慎掌握此步骤），加入20mL热水，煮沸至盐类溶解，冷却至室温，移入25mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，用干的致密滤纸过滤。

移取5.00mL滤液置于60mL分液漏斗中，加入9mL硝酸（1.42g/mL）、1mL溴酸钠溶液，混匀，加入15mL甲基异丁基甲酮溶液，振荡1min，待两相分层后，将水相放入另一个分液漏斗中，加入15mL甲基异丁基甲酮溶液，再萃取一次，弃去水相，合并有机相，加入3mL混合洗液，轻摇三下，分层后弃去水相，同样再洗一次（用混合洗液洗涤有机相时，应严格控制轻摇三下，否则将降低铈的回收率），然后分别以10mL和5mL反萃取液反萃取两次，每次振荡0.5min，将水相合并于50mL烧杯中（用过的甲基异丁基甲酮立即用水洗净后可反复使用，用时需处理），加入1.5~3mL高氯酸（1.69g/mL），加热蒸发至冒高氯酸烟，使铬氧化完全，用盐酸（1.19g/mL）和氯化钠挥铬，反复操作使铬挥尽后（应注意将铬挥尽，否则测定结果要偏高。含钨、铌较低的试样，也可在溶解试样后，冒高氯酸烟时就挥铬），继续蒸发至近干，注入少量水，加热使盐类溶解，冷却至室温，移入25mL容量瓶中（含锆试样应在显色前加入0.5mL磷酸二氢钾溶液，以络合被部分萃取的微量锆）。

显色液：向试液中加入30~40mg抗坏血酸、1滴二甲基黄乙醇溶液，用氢氧化钠溶液调节试液由红色变黄色，再用盐酸溶液（1+50）调节试液至红色，准确加入10.00mL偶氮胂Ⅲ显色液，用水稀释至刻度，摇匀，放置5~10min。

② 测量：将显色液移入3cm吸收皿中，以空白试液为参比，于675nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铈量。

4）校准曲线的绘制：于数个50mL烧杯中，依次加入0.00mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、8.00mL、12.00mL铈标准溶液B，各加入3滴或4滴高氯酸（1.69g/mL），加热蒸发至干，加入5mL硝酸（1mol/L），微热使盐类溶解，并用9mL硝酸（1mol/L）转移试液至60mL分液漏斗中，加入1mL溴酸钠溶液，摇匀，加入15mL甲基异丁基甲酮，然后按试样溶液进行操作。将两次反萃取后的水相合并于50mL烧杯中，加入1mL高氯酸（1.69g/mL），加热蒸发至冒高氯酸烟，并继续蒸发至近干，再按试样溶液显色，以未加铈的那份溶液为参比液，测量其吸光度。

以吸光度为纵坐标，相应的铈量为横坐标，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中铈的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ce})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的铈量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

2. PMBP直接萃取-偶氮胂Ⅲ吸光光度法测定稀土总量

（1）方法提要　试样用酸溶解，试液经冒高氯酸烟，滴加盐酸挥铬（铁基试样

还应在7~8moL/L的盐酸介质中，用甲基异丁基甲酮萃取分离大量铁)，然后在酸性溶液中，用硫氰酸铵和磺基水杨酸联合掩蔽锰、镍、钴、铜、钼、钛、铝等元素。调节溶液的pH值为5.4~5.8，用PMBP-苯溶液萃取稀土，再以反萃取溶液进行稀土的反萃取（钒、锆、钨等元素虽被PMBP萃取，但不被此反萃取液所反萃取)，然后在pH值为2.4~2.7的溶液中，稀土与偶氮胂Ⅲ生成蓝色络合物，于655nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得稀土量（以钆的发色曲线作为测定稀土总量的校准曲线)。

本方法适用于高温合金中稀土总量的测定，测定范围为0.002%~0.05%（质量分数)。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL)、硝酸（1.42g/mL)、高氯酸（1.67g/mL)、氨水（0.90g/mL)、盐酸（1+1)、盐酸（1+5)、盐酸（1+9)、氨水（1+1)、氨水（1+3)。

2）氯化钠：固体。

3）MIBK（甲基异丁基甲酮)。

4）抗坏血酸：固体。

5）氢氧化钠溶液（100g/L)。

6）乙醇（1+4)。

7）硫氰酸铵溶液（600g/L)。

8）磺基水杨酸溶液（600g/L)。

9）乙酸-乙酸钠缓冲溶液（pH值为5.7)：称取272g结晶乙酸钠，溶于700mL水中，在pH计上以冰乙酸调溶液至pH值为5.7，用水稀释至1000mL，混匀。

10）PMBP（1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑酮)-苯溶液（5g/L)：称取5g PMBP溶于100mL苯中，移入250mL分液漏斗中，用60mL盐酸溶液（1+5）振荡数分钟进行洗涤（除去PMBP中的少量钙)，弃去水相，再用水洗涤4次或5次，然后用苯稀释有机相至1000mL。

11）萃洗液：将100mL硫氰酸铵溶液、10mL磺基水杨酸溶液、120mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液和370mL水置于1000mL烧杯中，混匀。

12）反萃取溶液：称取2g抗坏血酸，溶于适量水中，加入2mL盐酸（1.19g/mL)，用水稀释至100mL，摇匀。

13）磺基水杨酸溶液（100g/L，pH值为2.4)：称取50g磺基水杨酸，溶于适量水中，在pH计上以氢氧化钠溶液调节至pH值为2.4，加水至500mL，过滤后使用。

14）一氯乙酸-乙酸钠缓冲溶液（pH值为2.8)：称取47g一氯乙酸，溶于适量水中，在pH计上以2mol/L乙酸钠溶液调节至pH值为2.8，用水稀释至500mL。

15）偶氮胂Ⅲ溶液：1g/L。

16）钆标准溶液A（0.10mg/mL)：称取0.1154g高纯氧化钆（Gd_2O_3)(预先在750℃灼烧20min并在干燥器中冷却至室温)，置于100mL烧杯中，加入40mL盐酸溶液（1+1)，加热使之完全溶解，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，

摇匀。

17）钆标准溶液B（0.002mg/mL）：称取10.00mL钆标准溶液A，置于500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

注意：在未知稀土组成的情况下，拟以钆元素作为稀土总量的代表。若已知稀土成分以铈组或钇组为主，则可分别用元素铈或钇作为代表，配制成相应的标准溶液。

18）百里酚蓝指示剂（1g/L）：称取0.05g百里酚蓝，溶于50mL乙醇溶液中。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.10～0.50g试样（含10～50μg稀土），精确至0.0001g。

2）测定

① 镍基高温合金试样

a. 试液的制备：将试样置于150mL烧杯中，加入25～30mL盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，加入10mL高氯酸（1.69g/mL），加热至冒高氯酸白烟，使铬氧化完全，滴加盐酸（1.19g/mL）挥铬数次，直至无黄烟逸出，再加入约0.2g氯化钠，继续加热蒸发至近干，稍冷，加入适量水，加热溶解盐类，稍冷，将试液移入25mL容量瓶中，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀，静置（或过滤后使用）。

b. 萃取及显色：移取5.00～10.00mL试液的上层清液（或滤液，含4～15μg稀土），置于100mL分液漏斗中，加入10mL水、5mL磺基水杨酸溶液、10mL硫氰酸铵溶液、0.1～0.2g抗坏血酸，以氨水（1+1）和盐酸溶液（1+5）调节试液至pH值为5～6（用pH试纸检查），加入10mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液和20mL PMBP-苯溶液，振荡2min，静置分层后弃去水相，用20mL萃洗液洗涤有机相2次或3次，每次振荡10～15s，分层后放尽洗液，用水洗净分液漏斗颈部的内壁，然后加入10mL反萃取溶液，振荡2min，分层后将水相放于50mL容量瓶中，再反萃取2次（每次加入5mL反萃取溶液，振荡15～20s），将水相合并于50mL容量瓶中。

显色液：向试液中加入5mL磺基水杨酸溶液，加入2滴百里酚蓝指示剂，以氨水（1+3）调节试液至橙色（pH值为2.5），加入5mL一氯乙酸-乙酸钠缓冲溶液，加入2.00mL偶氮胂Ⅲ溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

c. 测量：将显色液移入3～5cm吸收皿中，以水为参比，于655nm波长处测量吸光度，减去校准曲线中未加钆的那份溶液的吸光度后，从校准曲线上查得稀土量。

② 铁基高温合金试样

a. 试液的制备：将试样置于150mL烧杯中，按镍基高温合金试样制备试液。

b. 萃取：移取10.00mL试液的上层清液（或滤液），置于100mL分液漏斗中，加入15mL盐酸（1.19g/mL）、12mL MIBK，振荡2min，分层后将水相放入100mL烧杯中，弃去有机相，用少量水冲洗分液漏斗2次，然后将水相再倒入原分液漏斗中，补加10mL盐酸（1.19g/mL），加入10mL MIBK，重复萃取一次。将水相移入原100mL烧杯中，在热水浴上挥发残留在试液中的有机试剂，并将试液加热蒸发至15mL左右，稍冷，加入5mL硝酸（1.42g/mL），微热数分钟后，再加入3mL高氯酸（1.69g/mL），

加热蒸发至冒高氯酸白烟，直至近干，加入少量水，加热溶解盐类，冷却。

c. 测量：将试液移入100mL分液漏斗中，用水将烧杯吹洗3次，将洗涤液均并入分液漏斗中（使试液总体积约20mL），加入5mL磺基水杨酸溶液、10mL硫氰酸铵溶液和0.1～0.2g抗坏血酸，以下按镍基高温合金试样显色、测量，以水为参比，测量其吸光度。

3）校准曲线的绘制：于8个100mL分液漏斗中，依次加入0.00mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL、7.00mL钆标准溶液B，各加水稀释至约20mL［空白应补加数滴盐酸（1.19g/mL）］，各加入5mL磺基水杨酸溶液、10mL硫氰酸铵溶液和0.1～0.2g抗坏血酸，以下按分析步骤镍基高温合金试样显色、测量，以水为参比，测量其吸光度。

用不加钆标准溶液的那份溶液为参比液，测量吸光度，以吸光度为纵坐标，相应的钆量为横坐标，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中稀土总量的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{RE}) = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的稀土量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

3. DBC-偶氮胂吸光光度法测定铈含量

（1）方法提要　试样用盐酸和硝酸溶解，加入磷酸络合钨、铌等元素，在0.24～2.4mol/L的盐酸溶液中，铈或混合轻稀土元素与DBC-偶氮胂生成紫色络合物，于640nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铈量（或含铈混合轻稀土总量）。

钛的干扰可用苦杏仁酸加以掩蔽而消除。

本方法适用于高温合金中铈（仅含铈）含量的测定，也适用于高温合金中以铈为主的混合轻稀土总量的测定，测定范围为0.0010%～0.200%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、氢氟酸（1.15g/mL）、盐酸（1+1）、硫酸（1+1）。

2）苦杏仁酸溶液（100g/L）。

3）焦磷酸钠溶液（100g/L）：用热水配制，冷却至室温。

4）六偏磷酸钠溶液（100g/L）：加热搅拌溶解，冷却至室温。

5）铈标准溶液A（0.10mg/mL）：称取0.1228g二氧化铈（基准试剂或光谱纯，先在750℃灼烧30min并在干燥器内冷却至室温），置于150mL烧杯中，用少量盐酸（1.19g/mL）及1滴或2滴氢氟酸（1.15g/mL）加热溶解后，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6）铈标准溶液B（0.005mg/mL）：用铈标准溶液A配制。

7）铈标准溶液C（0.0005mg/mL）：用铈标准溶液A配制。

8）DBC-偶氮胂溶液（0.5g/L）。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.10～0.50g试样，精确至0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验，每次测定应带试剂空白。

3）测定

① 试液的制备：将试样置于150mL烧杯（或锥形瓶）中，加入15～30mL（根据称样量而定）适宜比例的盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）混合酸，加热溶解。

加入7.5mL磷酸（1.69g/mL）(试样含钨时应与盐酸、硝酸混合酸一起加入)、4mL硫酸溶液（1+1）（加入硫酸是为了便于观察冒烟状况，若能控制好磷酸的冒烟情况，则可不加硫酸），微热煮沸，移至高温处，加热蒸发至冒烟，取下冷却，加入10mL盐酸溶液（1+1），加热煮沸，冷却至室温，移入50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

显色液：移取5.00mL试液，置于25mL容量瓶中，加入5mL盐酸溶液（1+1）、4mL苦杏仁酸溶液、5mL焦磷酸钠溶液，准确加入2.50mL DBC-偶氮胂溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

参比液：移取5.00mL试液，置于25mL容量瓶中，加入5mL盐酸溶液（1+1）、4mL苦杏仁酸溶液、5mL焦磷酸钠溶液，加入1.5mL六偏磷酸钠溶液，再准确加入2.50mL DBC-偶氮胂溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

② 测量：将显色液移入1～3cm吸收皿中，以参比液为参比，于640nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得铈量或含铈混合轻稀土总量。

注意：当高温合金中所含不是单独铈元素，而是混合轻稀土时，由于其主要成分是铈，故可用铈的校准曲线来代替含铈混合轻稀土总量的校准曲线。

4）校准曲线的绘制：移取5.0mL试剂空白溶液六份，分别置于六个25mL容量瓶中，根据试样中铈含量的高低，分别加入0.00mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL铈标准溶液C或0.00mL、0.50mL、1.50mL、2.50mL、3.50mL、4.00mL铈标准溶液B，然后按照试样溶液进行显色，以不加铈的那份溶液为参比液，按试液的制备中的“测量”操作测量其吸光度。

以吸光度为纵坐标，相应的铈量为横坐标，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中铈（或含铈混合轻稀土总量）的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{Ce})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的铈量（或含铈混合轻稀土总量）(mg)；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

4. DBC-偶氮胂吸光光度法测定镧含量

（1）方法提要　试样用盐酸和硝酸溶解，加入磷酸络合钨、铌等元素。在盐酸介质中，镧与DBC-偶氮胂生成紫色络合物，于640nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得镧量。

本方法适用于钴基高温合金中镧含量的测定，测定范围为0.010%～0.30%（质量

分数)。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、盐酸（1+1）。

2）焦磷酸钠溶液（100g/L）：用热水配制。

3）DBC-偶氮胂溶液（0.5g/L）。

4）六偏磷酸钠溶液（100g/L）：配制时宜加热搅拌。

5）镧标准溶液A（0.10mg/mL）：称取0.1180g光谱纯三氧化二镧，置于150mL烧杯中，加入10mL盐酸溶液（1+1），加热至完全溶解，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6）镧标准溶液B（0.0025mg/mL）：移取25.00mL镧标准溶液A，置于1000mL容量瓶中，加入约3mL盐酸溶液（1+1），用水稀释至刻度，摇匀。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.10~0.20g试样，精确至0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验，每次测定应带试剂空白。

3）测定

① 试液的制备：将试样置于150mL烧杯（或锥形瓶）中，加入15~20mL盐酸（1.19g/mL），微热，滴加硝酸（1.42g/mL）溶解试样，待反应缓慢时，继续滴加硝酸（1.42g/mL），直至试样完全溶解。

加入10mL磷酸（1.69g/mL）[若试样含钨，则应在分解试样时与盐酸同时加入]，微热煮沸，移至高温处，加热蒸发至刚冒磷酸烟，立即取下冷却，加入10mL盐酸溶液（1+1），加热煮沸，冷却至室温，移入100mL容量瓶中（若试液浑浊，则应用快速滤纸过滤，洗涤），用水稀释至刻度，摇匀。

显色液：移取5.00~10.00mL试液，置于25mL容量瓶中，加入5mL盐酸溶液（1+1）、5mL焦磷酸钠溶液，准确加入2.50mL DBC-偶氮胂溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

参比液：移取5.00~10.00mL试液，置于25mL容量瓶中，加入5mL盐酸溶液（1+1）、5mL焦磷酸钠溶液，加入1mL六偏磷酸钠溶液，准确加入2.50mL DBC-偶氮胂溶液，以用水稀释至刻度，摇匀。

② 测量：将显色液移入2cm吸收皿中，以参比液为参比，于640nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得镧量。

4）校准曲线的绘制：移取七份5.00~10.00mL试剂空白溶液置于七个25mL容量瓶中，分别加入0.00mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL镧标准溶液B，各加入5mL盐酸溶液（1+1）、5mL焦磷酸钠溶液，准确加入2.50mL DBC-偶氮胂溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

将各镧标准系列显色液移入2cm吸收皿中，以不加镧的那份溶液为参比液，测量其吸光度。以吸光度为纵坐标，相应的镧量为横坐标绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中镧的质量分数的计算公式为

$$w(\text{La}) = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

式中 m_1——从校准曲线上查得的镧量（mg）；

m——显色液中所含的试样量（mg）。

十八、硼含量的测定

在此介绍甲醇蒸馏-姜黄素吸光光度法。

（1）方法提要 试样用盐酸和硝酸溶解，试液经冒硫酸和磷酸烟，驱尽硝酸，在石英蒸馏器中进行甲醇蒸馏分离，使硼与甲醇生成低沸点的硼酸甲酯被蒸出，用氢氧化钠溶液吸收。在冰乙酸-硫酸介质中，硼和姜黄素生成红色络合物，于560nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得硼量。

本方法适用于高温合金中硼含量的测定，测定范围为0.0005%～0.20%（质量分数）。

（2）主要试剂

1）盐酸（1.19g/mL）、硝酸（1.42g/mL）、磷酸（1.69g/mL）、冰乙酸（1.05g/mL）、硫酸（1.84g/mL）、甲醇、丙酮。

2）无水碳酸钠。

3）硫酸：取50mL浓硫酸（1.84g/mL）置于盛有10mL水的铂皿中（铂皿容积约为150mL），摇匀，滴加约10mL氢氟酸，加热至冒硫酸烟约30min，冷却至室温后，储存于石英器皿中。

4）氢氧化钠溶液（10g/L）：储存于塑料瓶中。

5）硫酸-磷酸混合酸：硫酸、磷酸（1.69g/mL）和水按5∶3∶2体积比混合。

6）硫酸-冰乙酸混合酸。硫酸和冰乙酸（1.05g/mL）按1∶1体积比混合。

7）姜黄素-冰乙酸溶液：1g/L冰乙酸溶液，储存于塑料瓶中。

8）硼标准溶液A（0.10mg/mL）：称取0.1145g硼酸（质量分数大于或等于99.9%），置于100mL烧杯中，用适量水溶解后，移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

9）硼标准溶液B（0.005mg/mL）：移取10.00mL硼标准溶液A，置于200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

（3）分析步骤

1）试样：称取0.025～0.50g试样（蒸馏时试液中的硼量在5～25μg范围内），精确至0.0001g。

2）空白试验：随同试样做空白试验，每次测定均应带试剂空白。

3）测定

① 试液的制备：将试样置于150mL石英烧杯中，加入20～30mL盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL），微热至试样完全溶解，稍冷，加入10mL硫酸-磷酸混合酸，加热蒸发至冒硫酸烟5～10min（若试样含酸不溶硼，为测全硼可于冒硫酸烟后冷却，加入20mL水溶解盐类，用慢速滤纸进行过滤，将滤纸及残渣置于铂坩

埚中，经烘干、灰化后，加入1g无水碳酸钠，搅匀，于950℃熔融3min，用部分主液浸出熔块，用水洗净铂坩埚，将浸出液并入主液），冷却，加入5mL水溶解盐类，并把试液移入磨口锥形石英蒸馏瓶内，置于冷水浴中冷却，然后将70mL甲醇分三次沿杯壁洗涤石英烧杯后，将洗液均倾入石英蒸馏瓶中，盖上磨口塞，连接好冷凝装置，开放冷却水。将冷却管下端置于盛有10mL氢氧化钠溶液的塑料吸收瓶中，将蒸馏瓶放入微沸的水浴中，进行蒸馏，从开始有馏出物流入塑料吸收瓶时算起，1h后停止加热，拔开冷凝器上连接蒸馏瓶的磨口塞，用少量水冲洗冷凝管，将洗液并入塑料吸收瓶中。取出塑料吸收瓶，用水将溶液稀释至100mL，摇匀。

② 萃取：移取20.00mL试液置于瓷蒸发皿中（移取试液后的操作过程中，切勿与硝酸、高氯酸气体接触，以免影响结果），在85℃ ±1℃的水浴上蒸干，并继续干涸10min，取下瓷蒸发皿，冷却，加入3.00mL姜黄素-冰乙酸溶液，溶解盐类，再加入3.00mL硫酸-冰乙酸混合酸，摇匀，置于45℃ ±1℃的烘箱内保温20min，取出冷却至室温。用25mL丙酮分三次沿瓷蒸发皿壁冲洗试液，将洗液均移入50mL容量瓶中，再用水洗涤瓷蒸发皿数次，并用水稀释至刻度，摇匀。

③ 测量：将萃取后的试液移入0.5～1cm吸收皿中，以空白试验所得溶液为参比液，于560nm波长处测量吸光度，从校准曲线上查得硼量。

4）校准曲线的绘制：于数个150mL石英烧杯中，依次加入0.00mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、7.00mL、10.00mL硼标准液B，各加入20～30mL盐酸（1.19g/mL）、3～5mL硝酸（1.42g/mL）、10mL硫酸-磷酸混合酸，加热蒸发至冒硫酸烟5～10min，以下按“测定”步骤中的“试液的制备”和“萃取”进行操作。以不加硼的那份溶液为参比液，于560nm波长处测量其吸光度。

以吸光度为纵坐标，相应的硼的质量为横坐标，绘制成校准曲线。

（4）结果计算　试样中硼的质量分数的计算公式为

$$w(\mathrm{B})=\frac{m_1}{m}\times 100\%$$

式中　m_1——从校准曲线上查得的硼量（mg）；

m——萃取液中所含的试样量（mg）。

第五章

表面处理溶液的化学分析方法

表面处理技术广泛应用于机械、电子、仪表、造船、轻工、航天航空等工业领域。许多工业产品通过表面处理，可以美化外观、改善质量和延长使用寿命。表面处理溶液，广义地说，应包括任何表面处理技术中所用的溶液，例如，预处理溶液（包括脱脂溶液、酸洗溶液等），各类镀液（包括电镀液、化学镀溶液），金属的氧化、磷化、阳极化溶液，以及后处理溶液（钝化液）等。

限于本书的篇幅，结合我国中小企业的现状，本章介绍的是常见的表面处理溶液的化学分析方法。由于表面处理工艺种类很多，新工艺发展相当快，因此有关的分析方法也相当多。化验人员必须了解待分析溶液的种类、组成及各组分的大致含量，以便正确选择分析方法。

第一节　预处理溶液的化学分析方法

预处理溶液分析包括脱脂溶液分析和酸洗溶液分析。

化学脱脂溶液有多种不同的配方，通常有氢氧化钠和碳酸钠混合液，氢氧化钠、碳酸钠和磷酸三钠混合液，氢氧化钠、碳酸钠、磷酸三钠和硅酸钠混合液等。

酸洗溶液主要由硫酸（或盐酸）、氯化物和极少量的缓蚀剂配制而成，此外，还有一些在酸洗过程中腐蚀溶解下来的铁。

一、脱脂溶液中氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠的测定

（1）方法提要　移取一定量的脱脂溶液，以酚酞为指示剂，用盐酸标准溶液滴定至由红色变为无色（pH = 8. 3 ~ 10. 0）。其化学反应式为

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3$$

$$Na_3PO_4 + HCl = Na_2HPO_4 + NaCl$$

滴去了氢氧化钠溶液的全部、碳酸钠溶液的 1/2 和磷酸三钠溶液的 1/3，所消耗盐酸标准溶液的体积记为 V_1。

再用甲基橙作指示剂，继续用盐酸标准溶液滴定至由黄色变为红色终点（pH = 3. 1 ~ 4. 4）。其化学反应式为

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$Na_2HPO_4 + HCl = NaH_2PO_4 + NaCl$$

滴去了碳酸氢钠（相当于碳酸钠溶液的1/2）和亚磷酸钠（相当于磷酸三钠溶液的1/3），所消耗的盐酸标准溶液的体积记为 V_2。

将滴定后的溶液煮沸，以除去二氧化碳，再用氢氧化钠标准溶液回滴至酚酞指示剂由无色变为红色（pH = 8.3～10.0）。其化学反应式为

$$NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O$$

滴去了次磷酸钠（相当于磷酸三钠溶液的1/3），所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积记为 V_3。

（2）主要试剂

1）酚酞指示剂：1%乙醇溶液。

2）甲基橙指示剂（0.1%）。

3）盐酸标准溶液［c(HCl) = 0.1mol/L］。

4）氢氧化钠标准溶液［c(NaOH) = 0.1mol/L］。

（3）分析步骤　移取5mL（V_0）试液，置于250mL锥形瓶中，加约100mL水，加2滴或3滴酚酞指示剂（1%），用盐酸标准溶液滴定至红色消失为终点，记为 V_1（mL）。然后，在此溶液中加入2滴或3滴甲基橙指示剂（0.1%），继续用盐酸标准溶液滴定至黄色变为粉红色，记为 V_2（mL）（不包括 V_1 在内）。在两次滴定后，将溶液煮沸5～10min，加2滴或3滴酚酞指示剂（1%），用氢氧化钠标准溶液滴定至玫瑰红色为终点，记为 V_3（mL）。

各物质在溶液中的质量浓度为

$$\rho(NaOH) = \frac{c_1(V_1 - V_2) \times 0.04000}{V_0} \times 1000(g/L)$$

$$\rho(Na_2CO_3) = \frac{(c_1V_2 - c_2V_3) \times 0.1060}{V_0} \times 1000(g/L)$$

$$\rho(Na_3PO_4 \cdot 12H_2O) = \frac{c_2V_3 \times 0.3800}{V_0} \times 1000(g/L)$$

式中　c_1——盐酸标准溶液的浓度（mol/L）；

c_2——氢氧化钠标准溶液的浓度（mol/L）；

ρ——物质的质量浓度（g/L）。

（4）附注

1）本方法是在同一份试液中进行三组分碱液的快速分析方法。但由于试液中存在两种弱酸盐，所以用指示剂指示终点不太明显。如果采用自动电位滴定仪，用玻璃电极为指示电极，甘汞电极为参比电极，控制相应的终点pH值，可获得较为准确的测定结果。

2）如果试液中无磷酸三钠，即为氢氧化钠和碳酸钠的混合溶液，可以酚酞为指示剂，用盐酸标准溶液（c）滴定至红色恰好消失为终点（pH = 8.3～10.0），记为

V_1(mL)，再加甲基橙指示剂，继续滴定至红色为终点（pH=3.1~4.4），记为V_2(mL)(不包括V_1)。

各物质在溶液中的质量浓度为

$$\rho(NaOH)=\frac{c(V_1-V_2)\times0.04000}{V_0}\times1000(g/L)$$

$$\rho(Na_2CO_3)=\frac{cV_2\times0.1060}{V_0}\times1000(g/L)$$

二、脱脂溶液中硅酸钠的测定

（1）方法提要　碱性溶液中的硅酸钠，可加盐酸蒸发至干涸，使硅酸脱水，聚合为不可溶硅酸，经过过滤、洗涤，沉淀经高温灼烧成二氧化硅，称量，换算为硅酸钠的量，$M(Na_2SiO_3)/M(SiO_2)=2.03$。

（2）分析步骤　移取20mL（V_0）试液，置于250mL烧杯中，加10mL盐酸，加热蒸发至干，再加10mL盐酸，继续蒸发至干，稍冷，加10mL盐酸、100mL热水，温热使盐类溶解，用慢速滤纸趁热过滤，用热盐酸溶液（1+99）洗涤烧杯及沉淀7次或8次，用带橡胶头的玻璃棒擦净杯壁上附着的硅酸，再用热水洗涤数次，将沉淀连同滤纸置于已知质量m_1(g）的瓷坩埚中，经低温灰化后，再于1100℃灼烧约30min，置于干燥器中冷却后称量，记为m_2(g)。

硅酸钠在溶液中的质量浓度为

$$\rho(Na_2SiO_3)=\frac{(m_2-m_1)\times2.03}{V_0}\times1000(g/L)$$

三、酸洗溶液中硫酸或盐酸的测定

（1）方法提要　移取一定量的试液，以甲基橙为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至由红色变橙黄色为终点（pH=3.1~4.4）。

（2）主要试剂

1）甲基橙指示剂（0.1%）。

2）氢氧化钠标准溶液［$c(NaOH)=0.1mol/L$］。

（3）分析步骤　移取10mL试液（V_0）置于100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，从中分取10mL置于250mL锥形瓶中，加约50mL水、2滴甲基橙指示剂（0.1%），用氢氧化钠标准溶液（c）滴定至白红色恰转变为橙黄色为终点，记为V(mL)。

硫酸或盐酸在溶液中的质量浓度为

$$\rho(H_2SO_4)=\frac{cV\times0.04904}{V_0\times\frac{10}{100}}\times1000(g/L)$$

或

$$\rho(HCl)=\frac{cV\times0.03645}{V_0\times\frac{10}{100}}\times1000(g/L)$$

（4）附注

1）也可用甲基红-次甲基蓝混合指示剂，滴定至由紫红色变为浅绿色为终点

（pH = 5.2 ~ 5.6）。

2）若溶液含铁、镍、铬等离子，则可用 $K_2C_2O_4$ 或 EDTA 掩蔽。

四、酸洗溶液中氯化物的测定

（1）方法提要　在硫酸酸洗液中，往往加入一些氯化钠。当加入过量的硝酸银标准溶液时，酸洗溶液中的氯离子会生成氯化银沉淀，过量的银离子以硫酸铁铵为指示剂用硫氰酸钾标准溶液滴定。

（2）主要试剂

1）硫酸铁铵溶液：称取 65g 硫酸铁铵，溶于 50mL 水中，加 75mL 硝酸。

2）硝酸银标准溶液［$c(AgNO_3) = 0.1000mol/L$］：准确称取 16.988g 经干燥过的优级纯硝酸银，溶于 100mL 烧杯中，用水溶解，于 1000mL 容量瓶中用水稀释至刻度，摇匀后储于棕色瓶中。

3）硫氰酸钾标准溶液［$c(KSCN) = 0.1mol/L$］：称取 10g 硫氰酸钾，用水溶解，于 1000mL 容量瓶中用水稀释至刻度。其准确浓度可用硝酸银标准溶液标定。

（3）分析步骤　吸取 5mL 试液（V_0），置于 250mL 容量瓶中，加 50mL 水，用滴定管加入 50mL（V_1）硝酸银标准溶液（c_1），以水稀释至刻度，放置 30min 后干过滤。

移取 50mL 滤液，置于 250mL 锥形瓶中，加 50mL 水、5mL 硫酸铁铵溶液，用硫氰酸钾标准溶液（c_2）滴定至恰好出现红色为终点，记为 V_2（mL）。

氯化物在溶液中的质量浓度为

$$\rho(Cl^-) = \frac{(c_1V_1 - 5c_2V_2) \times 0.03544}{V_0} \times 1000(g/L)$$

第二节　镀液的化学分析方法

各种电镀工艺的镀液很多，这里仅介绍化学镀镍溶液、镀铜溶液、镀锌溶液、镀铬溶液的分析方法。

一、化学镀镍溶液中次磷酸钠的测定

（1）方法提要　在 $c(HCl) = 0.1mol/L$ 的盐酸介质中，在有过量的硫酸铁存在的情况下，经煮沸一定时间，次磷酸盐定量地被 Fe^{3+} 氧化为亚磷酸盐，化学反应式为

$$H_2PO_2^- + 2Fe^{3+} + H_2O = H_2PO_3^- + 2Fe^{2+} + 2H^+$$

反应所产生的等物质的量的 Fe^{2+}，用硫酸铈标准溶液滴定，以 1,10-二氮菲亚铁为指示剂，根据滴定所消耗的硫酸铈标准溶液的体积间接地计算出次磷酸盐的含量。

（2）主要试剂

1）硫酸铁铵溶液 $\{c[NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O] = 0.02mol/L\}$：称取 9.6g 硫酸铁铵，溶于 200mL 水中，加 10mL 硫酸，溶解后用水稀释至 1000mL。

2）1,10-二氮菲亚铁指示剂：称取 0.695g 硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）和 1.485g 1,10-二氮菲，用水溶解后，加水稀释至 1000mL。

3）硫酸铈标准溶液 $\{c[Ce(SO_4)_2] = 0.01mol/L\}$：称取 4.04g 硫酸铈

[$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$]，溶于500mL硫酸溶液（5+95）中，用水稀释至1000mL。其准确浓度可用三氧化二砷基准试剂标定，或用已知准确浓度的硫酸亚铁铵标准溶液标定。

（3）分析步骤　吸取10mL镀液（V_0），置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度。

移取10mL试液，置于300mL锥形瓶中，加40mL（视次磷酸含量而定，一般约为次磷酸钠含量的1.5倍以上）硫酸铁铵溶液（0.02mol/L），加约50mL水、10mL盐酸溶液（1+11），煮沸8~10min，补加10mL盐酸溶液（1+11），用流水冷却，加2滴或3滴1,10-二氮菲亚铁指示剂，用硫酸铈标准溶液（c）滴定至溶液由橙色变为淡蓝色为终点，记为V(mL)。

次磷酸钠在化学镀镍溶液中的质量浓度为

$$\rho(NaH_2PO_2 \cdot H_2O) = \frac{cV \times 0.053}{V_0 \times \frac{10}{100}} \times 1000(g/L)$$

（4）附注

1）本方法在亚磷酸盐存在的情况下，直接测定次磷酸盐，分析速度快，测定结果准确，但对含有柠檬酸盐之类的有机络合物的镀液不适用，因为会使测定结果偏高很多。

2）在氧化次磷酸盐时，溶液中适宜的盐酸浓度是非常重要的。本方法中加入10mL盐酸溶液（1+11）恰当，加入过多或过少都将使测定结果偏低。在高价铁氧化次磷酸盐以后，再补加10mL盐酸溶液（1+11），可使滴定反应迅速，终点敏锐。

3）用硫酸铁铵氧化次磷酸盐时，必须在微沸条件下煮沸8~10min，才能保证次磷酸盐完全氧化。如果煮沸时间不足，则氧化不完全，会使测定结果偏低，适当延长煮沸时间对测定结果没有影响。

4）新配制的化学镀镍溶液可以不做空白试验。使用后的镀液，因含有Fe^{2+}，所以需做空白试验。其方法如下：移取10mL试液，置于300mL锥形瓶中，加约90mL水、20mL盐酸溶液（1+11）、2滴或3滴1,10-二氮菲亚铁指示剂，用硫酸铈标准溶液滴定至溶液由橙色变为淡蓝色为终点，记为V_1(mL)，故上述计算公式应改为

$$\rho(NaH_2PO_2 \cdot H_2O) = \frac{c(V - V_1) \times 0.053}{V_0 \times \frac{10}{100}} \times 1000(g/L)$$

二、化学镀镍溶液中亚磷酸钠的测定

（1）方法提要　基于次磷酸钠和亚磷酸钠与碘在碱性和酸性溶液中的反应不同，在酸性溶液中，次磷酸能定量地被碘氧化，而亚磷酸则在数小时内仅小部分被氧化，但在碳酸氢钠溶液中，亚磷酸能很快地被氧化完全，而次磷酸则不起反应。

1）在酸性溶液中

$$H_3PO_2 + I_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2HI$$

2）在碱性溶液中

$$H_3PO_3 + I_2 + H_2O = H_3PO_4 + 2HI$$

过量的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

（2）主要试剂

1）淀粉指示剂：称取1g可溶性淀粉，加少量水调成浆，倾于100mL沸水中，搅匀后冷却至室温。

2）硫代硫酸钠标准溶液［$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)=0.1mol/L$］：称取25g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$，溶于1000mL新煮沸并冷却的水中，加入0.2g碳酸钠，保存于棕色试剂瓶中，并置于暗处，一天后用重铬酸钾进行标定。

3）碘标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=0.1mol/L\right]$：称取13g碘及40g碘化钾，溶于少量水中，溶解完全后，用水稀释至1000mL，储于棕色瓶中，置于暗处保存，用硫代硫酸钠标准溶液标定。

（3）分析步骤　吸取5mL镀液（V_0），置于500mL碘量瓶中，加50mL水、20mL碳酸氢钠溶液（5%）、30.00～40.00mL（V_1）碘标准溶液（c_1），盖好瓶塞，放置1h，开启瓶塞，用冰乙酸将溶液酸化，以硫代硫酸钠标准溶液（c_2）滴定至淡黄色，加入3mL淀粉指示剂（1%），继续滴定至蓝色消失达1min为终点，记为V_2（mL）。

亚磷酸钠在化学镀镍溶液中的质量浓度为

$$\rho(Na_2HPO_3)=\frac{(c_1V_1-c_2V_2)\times 0.063}{V_0}\times 1000(g/L)$$

（4）附注

1）镀液中每1g/L的Na_2HPO_3，需加1mL碘标准溶液（0.1mol/L），再过量15mL。

2）也可用碘量法测定次磷酸钠，即按下述方法测定次磷酸钠和亚磷酸钠总量，减去由上述方法测得的亚磷酸钠量。其方法如下：吸取2.5mL镀液（V_0），置于500mL碘量瓶中，加15mL硫酸溶液（1+5）、40.00mL（V_1）碘标准溶液（c_1），盖好瓶塞，放置10h或过夜，将溶液以冰水冷却（防止在中和时碘挥发），用以水调成浆状的碳酸氢钠中和，再加20mL碳酸氢钠溶液（5%），盖好瓶塞，放置1h，用冰乙酸酸化，按分析步骤用硫代硫酸钠标准溶液（c_2）滴定至终点，记为V_2（mL）。

次磷酸钠在化学镀镍溶液中的质量浓度为

$$\rho(NaH_2PO_2 \cdot H_2O)=\frac{(c_1V_1-c_2V_2)\times 0.0265}{V_0}\times 1000-0.421\times\rho(Na_2HPO_3)(g/L)$$

$$0.421=\frac{M(NaH_2PO_2 \cdot H_2O)}{2M(Na_2HPO_3)}$$

三、化学镀镍溶液中硫酸镍的测定

（1）方法提要　在pH=10的氨性介质中，以紫脲酸铵作指示剂，用EDTA标准溶液直接滴定镍离子。

（2）主要试剂

1）氨性缓冲溶液（pH=10）：称取54g氯化铵，溶于水中，加350mL氨水，用水稀释至1000mL。

2）紫脲酸铵指示剂：称取0.1g指示剂与50g干燥的氯化钠研细，混匀，储存在

密闭瓶中并保持干燥。

3）EDTA 标准溶液［c(EDTA)=0.02000mol/L］：称取 7.4448g EDTA 溶于水中，于 1000mL 容量瓶中用水稀释至刻度。

（3）分析步骤　吸取 10mL 镀液（V_0），置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

移取 20mL 试液，置于 300mL 锥形瓶中，加 3～4mL 三乙醇胺溶液（1+2）、50mL 水，加氨水调至微氨性，加 10mL 氨性缓冲溶液（pH=10），加适量紫脲酸铵指示剂，用 EDTA 标准溶液（c）滴定至溶液由暗黄色变为橙色，直至突变为亮紫红色为终点，记为 V（mL）。

硫酸镍在化学镀镍溶液中的质量浓度为

$$\rho(NiSO_4 \cdot 7H_2O)=\frac{cV\times0.2809}{V_0\times\frac{20}{100}}\times1000(g/L)$$

四、酸性镀铜溶液中铜和硫酸的测定

（1）方法提要　以甲基橙为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定镀液中的硫酸，然后加入碘化钾将铜（Ⅱ）还原为碘化亚铜沉淀，再加入硫氰酸钾，使碘化亚铜转化为溶解度更小的硫氰酸亚铜。游离出来的碘，以淀粉为指示剂，以硫代硫酸钠标准溶液滴定。

（2）主要试剂

1）氢氧化钠标准溶液［c(NaOH)=0.1mol/L］。

2）硫代硫酸钠标准溶液［$c(Na_2S_2O_3)$=0.1mol/L］。

（3）分析步骤　吸取 10mL 镀注液（V_0），置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

移取 10mL 试液，置于 250mL 锥形瓶中，加 50mL 水、2 滴或 3 滴甲基橙指示剂（0.1%），用氢氧化钠标准溶液（c_1）滴定至溶液恰变黄色为终点，记为 V_1（mL）。

向滴定酸后的溶液中加 2 滴或 3 滴硫酸溶液（1+4），使溶液变红色，加 10mL 碘化钾溶液（20%），摇匀后放置约 10min，以硫化硫酸钠标准溶液（c_2）滴定至浅黄色，加 5mL 硫氰酸钾溶液（10%）、1～2mL 淀粉指示剂（1%），继续滴定至蓝色恰消失为终点，记为 V_2(mL)。

硫酸和铜在酸性镀铜溶液中的质量浓度为

$$\rho(H_2SO_4)=\frac{c_1V_1\times0.04904}{V_0\times\frac{10}{100}}\times1000(g/L)$$

$$\rho(Cu)=\frac{c_2V_2\times0.06355}{V_0\times\frac{10}{100}}\times1000(g/L)$$

（4）附注

1）铜的测定也可以在微碱性溶液中进行，以 PAN 为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定。铁、铝等元素的干扰用氟化物和三乙醇胺掩蔽。

2）本方法中若有铁离子，在加碘化钾溶液前加1g氟化氢铵即可消除其干扰。

五、酸性镀铜溶液中铁的测定

（1）方法提要　在pH＝10.7～11.3的氨性介质中，以酒石酸钾钠掩蔽铝、锡等元素。Fe^{3+}与EDTA及H_2O_2形成稳定的深紫色的三元络合物，以此进行光度法测定铁。

（2）分析步骤　吸取适量（使铁量小于2mg）镀液两份，分别置于50mL容量瓶中。

显色溶液：加2mL酒石酸钾钠溶液（10%）、10mL EDTA溶液（10%）、10mL氨水（1+1），这时pH值应在11左右，加2mL过氧化氢（30%），用水稀释至刻度。

参比溶液：同显色溶液，但不加过氧化氢。

用2cm吸收皿，在波长520nm处测量吸光度。

（3）校准曲线的绘制　准确吸取与镀液浓度大约相应的硫酸铜溶液（应不含铁）10份，加入铁标准溶液（0.5mg/mL）0mL、0.5mL、1.0mL、2.0mL、4.0mL各两份，置于50mL容量瓶中，按分析步骤配制显色液和参比液，测量吸光度，并绘制校准曲线。

从校准曲线上查出铁的量，进而计算出溶液中铁的含量。

六、酸性镀铜溶液中氯离子的测定

（1）方法提要　在乙二醇的保护下，氯离子与硝酸银生成氯化银白色浑浊，在波长440nm处测量吸光度。

（2）主要试剂

1）乙二醇：应不含氯离子。

2）硝酸银溶液［$c(AgNO_3)=0.1mol/L$］。

（3）分析步骤　吸取5mL镀液两份，分别置于25mL容量瓶中。

显色溶液：加10mL乙二醇、1mL硝酸银溶液（0.1mol/L），以水稀至刻度，摇匀，置于暗处放置20～30min。

参比溶液：同上操作，但不加硝酸银溶液。

用适当的吸收皿，在波长440nm处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　移取5mL不含氯离子的镀铜液5份，分别置于25mL容量瓶中，加入氯离子标准溶液（0.1mg/mL）0mL、0.5mL、1.0mL、2.0mL、3.0mL，按上述步骤操作，测量吸光度，绘制校准曲线。

从校准曲线上查出氯离子的量，进而计算出溶液中氯离子的含量。

七、酸性镀锌溶液中锌的测定

（1）方法提要　在酸性溶液中，用氟化物掩蔽可能存在的铁、铝、锡等干扰元素，用六次甲基四胺作缓冲介质，在pH＝5.5～6.0时，用二甲酚橙作指示剂，以EDTA标准溶液滴定锌。

（2）主要试剂

1）溴甲酚绿指示剂：0.1%乙醇溶液。

2）EDTA标准溶液［$c(EDTA)=0.01000mol/L$］。

（3）分析步骤　吸取 10mL 镀液（V_0），置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

移取 10mL 试液置于 250mL 锥形瓶中，加约 50mL 水、1 滴溴甲酚绿指示剂（0.1%）、5mL 氟化钾溶液（10%）、5mL 硫脲溶液（5%），用六次甲基四胺溶液（20%）中和至溶液呈绿色，并过量 10mL，加 3 滴或 4 滴二甲酚橙指示剂（0.2%），然后以 EDTA 标准溶液（c）滴定至溶液由红色变为草绿色为终点，记为 V（mL）。

锌在酸性镀锌溶液中的质量浓度为

$$\rho(Zn)=\frac{cV\times 0.06538}{V_0\times\frac{10}{100}}\times 1000(g/L)$$

或

$$\rho(ZnSO_4\cdot 7H_2O)=\frac{cV\times 0.2875}{V_0\times\frac{10}{100}}\times 1000(g/L)$$

八、酸性镀锌溶液中硫酸根的测定

（1）方法提要　在盐酸联苯胺冷溶液中，加入含有硫酸盐的中性溶液后，生成不溶性的硫酸联苯胺沉淀，化学反应式为

$$C_{12}H_8(NH_2)_2\cdot 2HCl+ZnSO_4=C_{12}H_8(NH_2)_2\cdot H_2SO_4\downarrow+ZnCl_2$$

将沉淀过滤，然后置于 50℃热水中水解为游离硫酸和联苯胺，化学反应式为

$$C_{12}H_8(NH_2)_2\cdot H_2SO_4+2H_2O=H_2SO_4+C_{12}H_8(NH_2)_2\cdot 2H_2O$$

以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定。

（2）主要试剂

1）盐酸联苯胺溶液：称取 40g 盐酸联苯胺，加 40mL 水，在乳钵中研磨成浆状，移入 1000mL 容量瓶中，加 50mL 盐酸，用水稀释至刻度。

2）氢氧化钠标准溶液［$c(NaOH)=0.2mol/L$］。

（3）分析步骤　吸取 5mL 镀液（V_0），在搅拌下缓缓倒入盛有 40mL 盐酸联苯胺溶液及 100mL 水的 300mL 烧杯中，静置数分钟。用双层慢速滤纸减压过滤，以尽可能少量的水洗净烧杯及沉淀。将沉淀及滤纸移入原烧杯中，加 50mL 水，搅匀，加热至 50℃，加 1 滴或 2 滴酚酞指示剂（1%），用氢氧化钠标准溶液（c）滴定至溶液恰呈红色，煮沸后溶液红色不消失为终点，记为 V（mL）。

硫酸根在酸性镀锌溶液中的质量浓度为

$$\rho(SO_4^{2-})=\frac{cV\times 0.480}{V_0}\times 1000(g/L)$$

九、酸性镀锌溶液中氯化物的测定

（1）方法提要　用碳酸氢钠将镀液 pH 值调节至 4～7，以铬酸钾作指示剂，用硝酸银标准溶液直接滴定氯离子。

能与硝酸银生成沉淀的 Br^-、I^- 等，以及能与铬酸钾生成沉淀的 pb^{2+}、Ba^{2+} 等均干扰测定，但这些离子在镀液中很少存在，故可不考虑其干扰。

（2）主要试剂

1）饱和铬酸钾溶液。

2）硝酸银标准溶液［$c(AgNO_3)=0.1000mol/L$］。

（3）分析步骤　吸取10mL镀液（V_0），置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度。

称取5mL试液，置于300mL锥形瓶中，加约100mL水、2g碳酸氢钠、2滴或3滴饱和铬酸钾溶液，用硝酸银标准溶液（c）滴定至溶液生成的白色沉淀略带淡红色为终点，记为V(mL)。

氯化物在酸性镀锌溶液中的质量浓度为

$$\rho(Cl^-)=\frac{cV\times0.03545}{V_0\times\frac{5}{100}}\times1000(g/L)$$

十、镀铬溶液中六价铬及三价铬的测定

（1）方法提要　对于硫磷混合酸溶液中的六价铬，以N-苯代邻氨基苯甲酸作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

于硝酸银存在的情况下，用过硫酸铵将硫磷混合酸溶液中的三价铬氧化至六价，在同样条件下用硫酸亚铁铵标准溶液滴定测得总铬量，然后减去六价铬的含量，即可求得三价铬的含量。

（2）主要试剂

1）N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂（0.2%）：称取0.2gN-苯代邻氨基苯甲酸、0.2g无水碳酸钠，用水溶解后稀释至100mL。

2）硫酸亚铁铵标准溶液［$c(Fe^{2+})=0.05mol/L$］：称取20g$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot6H_2O$，溶于硫酸溶液（5+95）中，用硫酸溶液（5+95）稀释至1000mL。其准确浓度用重铬酸钾标准溶液（0.05000mol/L）标定。

（3）分析步骤　吸取5mL（V_0）镀液，置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度。

1）六价铬的分析步骤：移取10mL试液，置于300mL锥形瓶中，加50mL硫酸溶液（1+4）、1mL磷酸、30mL水，用硫酸亚铁铵标准溶液（c）滴定至浅黄绿色，加3滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂（0.2%），继续滴定至溶液由玫瑰红色变为亮绿色为终点，记为V_1（mL）。

2）三价铬的分析步骤：移取10mL试液，置于300mL锥形瓶中，加50mL硫酸溶液（1+4）、2mL磷酸、30mL水、5mL硝酸银溶液（1%），加热至80~90℃，加15mL过硫酸铵溶液（15%），煮沸至冒大气泡并维持2min，使过硫酸铵分解完全，冷却，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至淡黄绿色，加3滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂（0.2%），继续滴定至溶液由玫瑰红色变为亮绿色为终点，记为V_2(mL)。

六价铬和三价铬在镀铬溶液中的质量浓度为

$$\rho(CrO_3)=\frac{cV_1\times0.03333}{V_0\times\frac{10}{100}}\times1000(g/L)$$

$$\rho(Cr^{3+})=\frac{c(V_2-V_1)\times0.01733}{V_0\times\frac{10}{100}}\times1000(g/L)$$

十一、镀铬溶液中硫酸的测定

（1）方法提要　在酸性溶液中，以过氧化氢还原六价铬，加入氯化钡使硫酸钡沉淀，加苦味酸使硫酸钡颗粒增大，缩短放置时间，沉淀经洗涤以后于120℃烘干，称量。

（2）主要试剂

1）氯化钡溶液（10%）。

2）苦味酸饱和溶液。

（3）分析步骤　吸取10mL镀液（V_0），置于250mL烧杯中，加20mL水、20mL（铬酸酐含量为250g/L时）或40mL（铬酸酐含量为500g/L时）盐酸，在搅拌下滴加过氧化氢至铬（Ⅵ）全部还原，煮沸后加5mL苦味酸饱和溶液，然后缓缓加6mL氯化钡溶液（10%），继续煮沸2min，取下，用沸水稀释至约200mL，待沉淀下沉后，用已知质量（m_1）的4号玻璃砂心坩埚过滤，用热水洗涤数次，在120℃烘箱中烘干，称量质量（m_2）。

硫酸在镀铬溶液中的质量浓度为

$$\rho(H_2SO_4)=\frac{(m_2-m_1)\times 0.420}{V_0}\times 1000(g/L)$$

$$0.420=\frac{M(H_2SO_4)}{M(BaSO_4)}$$

第三节　钢铁氧化液及磷化液的化学分析方法

一、氧化液中氢氧化钠和碳酸钠的测定

（1）方法提要　吸取一定的氧化液，以酚酞为指示剂，用盐酸标准溶液滴定至溶液由红色变为无色（pH=8.3～10.0）。其化学反应式为

$$NaOH+HCl=NaCl+H_2O$$

$$Na_2CO_3+HCl=NaCl+NaHCO_3$$

以上滴去了氢氧化钠的全部和碳酸钠量的1/2。再用甲基橙作指示剂，继续滴定至溶液由黄色变为红色（pH=3.1～4.4）。其化学反应式为

$$NaHCO_3+HCl=NaCl+H_2O+CO_2\uparrow$$

滴去了碳酸氢钠（相当于碳酸钠的1/2）。

（2）主要试剂

1）酚酞指示剂：1%乙醇溶液。

2）甲基橙指示剂（0.1%）。

3）盐酸标准溶液［$c(HCl)=0.1mol/L$］。

（3）分析步骤　吸取10mL氧化液（V_0），置于500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，作为稀释液（试液）。

移取5mL试液，置于250mL锥形瓶中，加100mL水、1滴或2滴酚酞指示剂

（1%），用盐酸标准溶液（c）滴定至溶液由红色恰好消失为终点，记为 V_1（mL）。

然后加 1 滴或 2 滴甲基橙指示剂，继续以盐酸标准溶液滴定至溶液恰呈红色为终点，记为 V_2（mL）。

氢氧化钠和碳酸钠在钢铁氧化液中的质量浓度为

$$\rho(\mathrm{NaOH})=\frac{c(V_1-V_2)\times 0.0400}{V_0\times\frac{5}{500}}\times 1000(\mathrm{g/L})$$

$$\rho(\mathrm{Na_2CO_3})=\frac{cV_2\times 0.1060}{V_0\times\frac{5}{500}}\times 1000(\mathrm{g/L})$$

（4）附注

1）取样时，应在溶液沸腾的情况下进行。吸液管的尖端孔径要大一些，否则易凝结。

2）氧化液因在室温时易结晶，故不能用移液管取样，可先将 25mL 称量瓶烘干后称量质量，然后用小瓷匙趁热取槽液约 10g，倒入称量瓶中再称量质量，其质量差即为取样量。用水溶解后于 500mL 容量瓶中稀释至刻度，以下按分析步骤操作，测定结果以质量分数表示。

二、氧化液中亚硝酸钠的测定

（1）方法提要　在温热的酸性介质中，亚硝酸钠被高锰酸钾定量氧化，化学反应式为

$$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

从反应式可知，若以 $\frac{1}{5}KMnO_4$ 为基本单元，则亚硝酸钠的基本单元为 $\frac{1}{2}NaNO_2$，摩尔质量为 34.5g/mol。

由于亚硝酸易挥发和不稳定，在酸性介质中，容易被空气中的氧氧化，因此常把含亚硝酸盐的氧化液改作滴定剂，从滴定管中将含亚硝酸盐的溶液逐滴加到经酸化的一定量的高锰酸钾标准溶液中，至溶液粉红色消失为终点，根据滴定含亚硝酸盐的溶液的毫升数计算亚硝酸盐的含量。

（2）主要试剂

1）高锰酸钾标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.1\mathrm{mol/L}\right]$：称取 3.3～3.5g 高锰酸钾溶于水中，用水稀释至 1000mL，将溶液加热至沸，并保持微沸约 1h，放在暗处 2～3 天后，用砂心漏斗过滤。用少量滤液润洗棕色试剂瓶，弃去洗涤液，然后将全部滤液转移到棕色试剂瓶中并置于暗处，用草酸钠基准试剂标定。

2）硫酸溶液（1+1）。

（3）分析步骤　用滴定管量取 10mL（V）高锰酸钾标准溶液（c），置于 250mL 锥形瓶中，加 100mL 水、10mL 硫酸溶液（1+1），加热至 60～70℃，用“氧化液中氢氧化钠和碳酸钠的测定”中的稀释液（若浑浊，则应于过滤后使用）缓慢滴定，直至溶

液紫红色消失为终点，记为 V_0（mL）。

亚硝酸钠在钢铁氧化液中的质量浓度为

$$\rho(NaNO_2)=\frac{cV\times0.0345}{10\times\frac{V_0}{500}}\times1000(g/L)$$

三、磷化液中游离酸度和总酸度的测定

（1）方法提要　磷酸系三元酸，用强碱中和时有三个理论终点，其化学反应式为

$$H_3PO_4+NaOH=NaH_2PO_4+H_2O$$

$$NaH_2PO_4+NaOH=Na_2HPO_4+H_2O$$

$$Na_2HPO_4+NaOH=Na_3PO_4+H_2O$$

第一个终点，可用甲基橙（pH＝3.1～4.4）或溴酚蓝（pH＝2.8～4.6）作指示剂；第二个终点可用酚酞（pH＝8.3～10.0）作指示剂；第三步反应不能准确滴定，因无适当指示剂。

第一个终点滴定的是游离酸；第二个终点滴定的是磷酸二氢钠，在磷化液中除游离磷酸外尚有大量的 $Zn(H_2PO_4)_2$ 和 $Mn(H_2PO_4)_2$ 等，它们也同时被滴定。在工艺上规定：以甲基橙（或溴酚蓝）为指示剂，滴定消耗碱量，称为游离酸度；以酚酞为指示剂，滴定消耗碱量，称为总酸度。

（2）主要试剂

1）溴酚蓝指示剂：0.1%乙醇溶液。

2）酚酞指示剂：1%乙醇溶液。

3）氢氧化钠溶液［c(NaOH)＝0.1mol/L］。

（3）分析步骤

1）总酸度的分析步骤：吸取 1mL（V_0）磷化液，置于 250mL 锥形瓶中，加 50mL 水、2 滴或 3 滴酚酞指示剂（1%），用氢氧化钠标准溶液（c）滴定至溶液呈淡红色为终点，记为 V_1（mL）。

2）游离酸度的分析步骤：吸取 1mL（V_0）磷化液，置于 250mL 锥形瓶中，加 50mL 水、2 滴或 3 滴溴酚蓝指示剂（0.1%），用氢氧化钠标准溶液（c）滴定至溶液黄绿色恰变蓝紫色为终点，记为 V_2（mL）。

磷化液中的游离酸度和总酸度为

$$SD_{总}=\frac{cV_1}{V_0}(mol/L)$$

$$SD_{游}=\frac{cV_2}{V_0}(mol/L)$$

（4）附注

1）滴定时，溶液若变浑浊，则可适当补加指示剂，以便于观察终点。

2）工艺上，游离酸度及总酸度一般用“点”来表示，即以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准溶液［c(NaOH)＝0.1mol/L］滴定 10mL 磷化液所消耗的体积（mL）为总酸

度的“点”数，以溴酚蓝为指示剂时，为游离酸度的“点”数，即

$$SD_{总} = \frac{cV_1}{V_0} \times 100(点)$$

$$SD_{游} = \frac{cV_2}{V_0} \times 100(点)$$

四、磷化液中磷的测定

（1）方法提要　在氧化性酸介质中，正磷酸与钒酸铵、钼酸铵作用，生成黄色磷钒钼杂多酸，以光度法测定磷。

（2）主要试剂

1）钒酸铵溶液（0.25%）：称取2.5g钒酸铵，溶于500mL水中，加热溶解，冷却后加30mL硝酸，用水稀释至1000mL。

2）钼酸铵溶液（5%）：必要时过滤后使用。

（3）分析步骤　吸取10mL磷化液，置于500mL量瓶中，加100mL水、5mL硫酸溶液（1+1），用水稀释至刻度。

移取1mL试液两份，分别置于50mL容量瓶中，加12mL硝酸溶液（1+3）、5mL钒酸铵溶液（0.25%）。

显色溶液：加10mL钼酸铵溶液（5%），用水稀释至刻度。

参比溶液：用水稀释至刻度。

放置20~30min，用1~3cm吸收皿，在波长470nm处测量吸光度。

（4）校准曲线的绘制　取磷标准溶液（0.1mg/mL）0mL、1mL、3mL、5mL、7mL、9mL、11mL，各置于50mL容量瓶中，按分析步骤进行显色、测量并绘制校准曲线。

从校准曲线上查出磷的量，进而计算出溶液中磷的含量。

五、磷化液中亚铁离子的测定

（1）方法提要　磷化溶液中主要是二价铁，三价铁很少，可在硫酸溶液中，以二苯胺磺酸钠作指示剂，直接用重铬酸钾标准溶液滴定。

（2）主要试剂

1）二苯胺碘酸钠指示剂（0.2%）。

2）重铬酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.05mol/L\right]$。

（3）分析步骤　吸取10mL磷化液（V_0），置于250mL锥形瓶中，加10mL硫酸溶液（1+4）、80mL水、3滴二苯胺碘酸钠指示剂（0.2%），用重铬酸钾标准溶液（c）滴定至溶液呈紫红色为终点，记为V（mL）。

铁离子在磷化液中的质量浓度为

$$\rho(Fe^{2+}) = \frac{cV \times 0.05585}{V_0} \times 1000(g/L)$$

六、磷化液中锰的测定

（1）方法提要　在磷酸溶液中，加热至冒磷酸烟时，加固体硝酸铵，将锰氧化为

三价，然后以N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

（2）主要试剂

1）N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂（0.2%）：称取0.2g N-苯代邻氨基苯甲酸，溶于100mL含0.2g碳酸钠的水中。

2）硫酸亚铁铵标准溶液［$c(Fe^{2+})=0.02mol/L$］。

（3）分析步骤　吸取2mL或5mL磷化液（V_0），置于250mL锥形瓶中，加5mL硝酸、15mL磷酸，加热至冒磷酸烟并维持1min，冷却约30s，立即加入1～2g硝酸铵，摇匀并驱去氮氧化物，冷却至微温（50～70℃），加80mL水，摇匀，冷却至室温，用硫酸亚铁铵标准溶液（c）滴定至溶液呈浅红色，加2滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂（0.2%），继续滴定至溶液呈黄绿色为终点，记为V（mL）。

锰在磷化溶液中的质量浓度为

$$\rho(Mn)=\frac{cV\times0.05494}{V_0}\times1000(g/L)$$

（4）附注

1）磷酸冒烟时间要恰到好处。冒烟时间长了，焦磷酸盐析出而不易溶解，使测定结果偏低；反之，由于未达到冒烟的程度就加硝酸铵，锰氧化不完全，也使测定结果偏低。

2）溶液冷却至微温时加水较好。温度太高时加水，会因有亚硝酸盐还原而使测定结果稍偏低。但也不能冷却至室温，否则磷酸黏稠，不易溶解，也不宜加热溶解盐类。

七、磷化液中锌的测定

（1）方法提要　用草酸铵和六偏磷酸钠联合掩蔽锰和铁，在pH=5.5～6.5时，在六次甲基四胺缓冲介质时，加入过量的EDTA标准溶液络合锌，过量部分以PAN为指示剂，用硫酸铜标准溶液滴定。

（2）主要试剂

1）EDTA标准溶液［$c(EDTA)=0.05000mol/L$］。

2）硫酸铜标准溶液［$c(CuSO_4)=0.02000mol/L$］。

（3）分析步骤　吸取2mL磷化液（V_0），置于250mL锥形瓶中，加50mL水、6mL六偏磷酸钠溶液（25%）、10mL草酸铵溶液（5%），用六次甲基四胺溶液（20%）调节溶液pH值为5.5～6.5。根据含锌的大约量，用滴定管加入过量的EDTA标准溶液（c_1，V_1），加3滴PAN指示剂（0.1%），用硫酸铜标准溶液（c_2）滴定至溶液呈红色为终点，记为V_2（mL）。

锌在磷化溶液中的质量浓度为

$$\rho(Zn)=\frac{(c_1V_1-c_2V_2)\times0.06537}{V_0}\times1000(g/L)$$

第六章

分析结果的数据处理

定量分析的目的是通过一系列分析步骤来准确测定试样中待测组分的含量。但是，在分析过程中，由于受某些主观条件和客观条件的限制，所得结果不可能绝对准确，即使是技术很熟练的分析人员，在相同条件下用同一方法对同一试样仔细地进行多次测量，也不能得到完全一致的分析结果。这表明存在误差，且误差是不可能完全避免或消除的。因此，在进行定量测定时，必须对分析结果的可靠性和准确度做出合理的判断和正确的表达。了解分析过程中产生误差的原因及其特点，有助于采取相应措施尽量减少误差，使分析结果达到一定的准确度。

第一节　误差的基本知识

一、测量基本术语及其概念

1. 误差

测量值与真实值之间的差值称为误差。测量值总是带有误差的，若将误差从测量值中减去，则可获得真实值。也就是说，误差的定义是

$$E = x - \mu \qquad (6\text{-}1)$$

式中　E——误差；

x——测量值；

μ——真实值。

所谓被测量的真实值是指一个量在被观测时，该量本身所具有的真实大小。由于真实值一般来说是不知道的，所以选择真实值的最佳估计值以及确定该估计值的误差就是数据处理中的首要问题。产生误差的原因是多方面的：首先是测定过程受到很多变化因素的影响；其次是被测定物质的状态也会发生变化；再有就是尚难用简单的数学关系把测定中各个变量的关系表达清楚，而又不忽略任何误差来源。

随着测量工作的精密度和准确度的提高，可使测量值逐步趋近于真实值。例如，在标准物质研制过程中，把多家实验室的测定结果汇总后的标准值作为该标准物质的真实值。误差越小，表示测量值与真实值越接近，准确度越高；误差越大，表示准确度越低。同时，误差也有正负号，测量值大于真实值时误差为正，表示结果偏高；反

之，误差为负时，表示结果偏低。

以上讨论的误差 E 是绝对误差，它与测量值的单位相同。绝对误差的评价与测量值的大小联系起来才有意义。例如，分析铜质量分数为62%的黄铜试样时，0.05%的绝对测量误差是可以允许的，但分析铜质量分数为0.1%的铝合金试样时，0.05%的绝对测量误差就不能允许了。所以，用绝对误差占真实值的百分数来表示，就容易评价分析结果的优劣，这就是相对误差。

$$相对误差=\frac{x-\mu}{\mu}=\frac{E}{\mu}\times 100\% \tag{6-2}$$

当真实值或标准值是未知数，且绝对误差又比较小时，可用多次测量的算术平均值$\bar{x}$代替真实值。相对误差是无量纲的。

$$相对误差=\frac{x-\bar{x}}{\bar{x}}=\frac{E}{\bar{x}}\times 100\% \tag{6-3}$$

2. 误差的分类

按照误差的性质和产生的原因，通常可将误差分为三类，即系统误差、偶然误差（或随机误差）、过失误差。

（1）系统误差（可测误差）　系统误差是指在重复性条件下，对同一测量对象进行多次测量时，误差的绝对值和符号保持恒定，或在条件改变时，按某一确定的规律变化的误差。系统误差是由某些比较确定的原因所引起的，它对分析结果的影响比较固定，即误差的正负常是一定的，其大小也有一定的规律性。在重复测量的情况下，它有重复出现的性质。同时，其大小往往可以测出，误差的符号偏向同一方向，即具有单向性。因此，可以通过试验，对系统误差进行校正或设法消除其一部分或全部。化学分析中产生系统误差的原因有以下几种：

1）方法误差。这种误差是分析方法本身造成的，如滴定分析中反应进行得不完全，终点与理论终点不相符，有副反应发生等。

2）仪器和试剂不纯引起的误差。仪器误差来源于仪器本身不够精确，如天平两臂不等长引起称量误差；试剂误差来源于试剂不纯，如所用试剂或蒸馏水含有杂质或含有被测物质或干扰物质，使分析结果偏高或偏低。

3）操作误差。操作误差一般是指在正常操作条件下，由于不同的人掌握规程和试验条件有出入而引起的误差。例如，对颜色变化的观察不够正确；洗涤沉淀时洗涤过分或不充分，灼烧温度不够或太高等。

系统误差可以粗略地估计到，并可采取适当措施减小误差。例如，对所用仪器进行校正，做空白试验加以扣除等。为了核对测定方法的准确度，通常可以用标准样品，用分析未知物的方法进行同样的分析，将测得的结果与标准样品的已知结果进行比较，可以看出所采用的分析方法的准确度。对那些原因不能完全确定的但其值又足够大的系统误差，可在计算测量总误差时予以估计并和其他误差进行合成。试图增加测量次数来减少系统误差是徒劳的。

（2）偶然误差（随机误差）　偶然误差是在实际测量条件下，多次测量同一量时，

误差的绝对值和符号以不可预定的方式变化着的误差。偶然误差不是由一定的原因，而是由多种可变的原因引起的，因此其是偶然性的，不能控制的，有时正、有时负，有时大、有时小。所以，偶然误差又称为不定误差。例如，称量时分析天平感量是0.1mg，几次称量同一物体，质量之间读数彼此有0.1mg的差别，这是难免的。同理，滴定管读数彼此常会相差±0.1mL。测量人员对各份试样处理时的微小差别，都能使最后的结果在一定的范围内波动。由于定量分析的步骤较多，这一类难于控制的，找不出确定原因的偶然性因素比一般简单测量要多，因此，偶然误差更难免。

大量的生产实践和科学实验说明，当人们对一个量进行足够多次数的测量，然后把所得结果进行统计，就可以发现，偶然误差具有以下的规律：正误差和负误差出现的概率相等，各种大小误差出现的概率遵循统计分布规律。例如，遵从正态分布的误差具有以下几个特点：

1）单峰性：绝对值小的误差出现的概率比绝对值大的误差出现的概率大。

2）对称性：绝对值相等的正误差和负误差，其出现的概率相等。

3）有界性：绝对值很大的误差出现的概率近于零，也就是说误差有一定的实际限度。

4）抵偿性：在实际测量条件下对同一量的测量，其误差的算术平均值随着测量次数的增加而趋于零。

因此，在消除引起系统误差的所有因素后，多次测量的算术平均值最接近真实值。

（3）过失误差　过失误差是指那些超出在规定条件下预期的误差，是一种显然与事实不符的误差。它主要是由于操作人员的疏忽或不按规范操作等引起的，如读错刻度值、看错砝码、记录错误、加错试剂、计算错误、漏加溶液、试样沾污等。此类误差无规则可寻，只要提高警惕，细心操作，过失误差就可以避免。在分析工作中，出现异常大的误差时应分析其原因，若由过失引起，则在计算平均值时应将其舍弃。

二、准确度与误差

准确度是测定值与真实值之间的一致程度。它说明测定的可靠性，用绝对误差或相对误差来量度。

实际上用误差的大小来度量不准确度时，误差值越大，说明测定越不准确，即准确度低；反之，误差越小，就意味着测定越准确，或者说测定的准确度高。

例1　标定某盐酸溶液的浓度时，在0.1mg感量的分析天平上称得基准碳酸钠的质量为0.2076g，若其真实质量为0.2077g，则其

$$\text{绝对误差} = 0.2076\text{g} - 0.2077\text{g} = -0.0001\text{g}$$

$$\text{相对误差} = \frac{-0.0001\text{g}}{0.2077\text{g}} \times 100\% = -0.05\%$$

例2　称得另一物质的质量为2.2076g，该物质的真实质量为2.2077g，则其

$$\text{绝对误差} = 2.2076\text{g} - 2.2077\text{g} = -0.0001\text{g}$$

$$\text{相对误差} = \frac{-0.0001\text{g}}{2.2077\text{g}} \times 100\% = -0.005\%$$

从以上两例可以看出，两次称量的绝对误差虽然相同，均为 -0.0001g，但这个误差在真实值中所占的百分数（相对误差）却不一样，称量结果的准确度，第二个是第一个的 10 倍。显然，在绝对误差相同时，被测量物质的质量较大时，其相对误差就比较小，即称量的准确度比较高。

绝对误差和相对误差都有正值和负值，正值表示测定值比真实值偏高，负值表示测定值比真实值偏低。

三、精密度与偏差

精密度是指在相同条件下，多次重复测定的结果彼此相接近的程度，用偏差来度量。偏差也可分为绝对偏差和相对偏差。

$$\text{绝对偏差} = \text{单次测定值} - \text{测定平均值} \tag{6-4}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{绝对偏差}}{\text{测定平均值}} \times 100\% \tag{6-5}$$

绝对偏差和相对偏差代表单次测定值对平均值的偏离程度，在通常的分析测试工作中用平均偏差和相对平均偏差表示。

例如，对同一试样进行了 n 次测定，测得的结果分别为 x_1，x_2，x_3，$\cdots x_n$，则其测得的平均值（$\bar{x}$）和平均偏差（$\bar{d}$）可分别用式（6-6）和（6-7）计算。

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \tag{6-6}$$

$$\bar{d} = \frac{|x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + |x_3 - \bar{x}| + \cdots + |x_n - \bar{x}|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} |x_i - \bar{x}|}{n} \tag{6-7}$$

相对平均偏差是平均偏差在测得平均值中所占的百分数，用$\bar{d}_x$表示。

$$\overline{d_x} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \tag{6-8}$$

用平均偏差表示精密度，方法虽简单，但当测定所得数据的分散程度较大时，平均偏差不能看出精密度的好坏。用统计方法处理数据时，广泛采用标准偏差来衡量数据的分散程度。

标准偏差是指样本中个别测定的偏差平方值的总和除以测定次数减 1 后的开方值，也称为均方根偏差，以 s 表示。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \tag{6-9}$$

如果 n 数较大（$n > 50$），则分母用 $n-1$ 或 n 都无关紧要。

例 3 用滴定法测定某耐蚀合金中镍的质量分数时，五个分析结果分别为 37.40%、37.20%、37.32%、37.52%、37.34%，试计算平均偏差、相对平均偏差和标准偏差。

解 计算数据见表 6-1。

表 6-1　计算数据

测得数据	$x-\bar{x}$	$(x-\bar{x})^2$
37.20%	−0.16%	0.0256×10^{-4}
37.32%	−0.04%	0.0016×10^{-4}
37.34%	−0.02%	0.0004×10^{-4}
37.40%	+0.04%	0.0016×10^{-4}
37.52%	+0.16%	0.0256×10^{-4}
$\bar{x}=37.36\%$	$\sum\lvert x-\bar{x}\rvert=0.42\%$	$\sum(x-\bar{x})^2=0.0548\times10^{-4}$

1）平均偏差

$$\bar{d}=\frac{\sum\lvert x-\bar{x}\rvert}{n}=\frac{0.42\%}{5}=0.084\%$$

2）相对平均偏差

$$\bar{d}_x=\frac{\bar{d}}{\bar{x}}\times100\%=\frac{0.084\%}{37.36\%}\times100\%=0.22\%$$

3）标准偏差

$$s=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x-\bar{x})^2}{n-1}}=\sqrt{\frac{0.0548\times10^{-4}}{4}}=0.117\%$$

用标准偏差表示分析结果的精密度比用平均偏差更好一些，因为单次测量值的偏差平方之后，较大的偏差就能显著地反映出来，能更好地说明数据的精密度。

有时为了更好地说明分析结果的好坏，也有用相对标准偏差（*RSD*）或变异系数（*VC*）来表示精密度的。相对标准偏差代表单次测定标准偏差对测定平均值的相对值，也用百分数表示，其表达式为

$$RSD(VC)=\frac{s}{\bar{x}}\times100\% \tag{6-10}$$

另外，对少量数据的评价也用极差来表示。极差又称为全距或范围误差，是测量数据中的最大值与最小值之差，说明数据的延伸情况。对于重复测量次数较少的数据（15 次以内），可通过式（6-11）估量标准偏差。

$$s=\frac{R}{C} \tag{6-11}$$

式中　s——标准偏差；

R——极差；

C——与测量次数有关的统计因子，可从相关表中查得。

实际上 C 值大致地等于测量次数 N 的平方根，故按式（6-12）也可粗略地求得标准偏差。

$$s\approx\frac{R}{\sqrt{N}} \tag{6-12}$$

四、正确度、精密度与准确度的关系

从以上讨论可知，准确度既包含“正确度”又包含“精密度”。系统误差影响分析结果的正确度；偶然误差影响分析结果的精密度。正确度表示测试结果的算术平均值与真实值或接受参照值之间的一致程度；精密度表示测定测试结果的重复性；准确度则表示测试结果的正确性。三者之间既有区别又有联系。

例 4 A、B、C 三位化验员，测定同一种已知铜质量分数为 59.39% 的 HPb59-1 铅黄铜标准物质中铜的含量，各分析四次，测定结果见表 6-2。

表 6-2 测定结果

化验员	A	B	C
测定结果（%）	59.22	59.35	59.38
	59.19	59.29	59.42
	59.17	59.40	59.40
	59.20	59.48	59.41
平均值（%）	59.19	59.38	59.40

从三人分析情况来看，A 的分析结果精密度较高，说明偶然误差小，但平均值与真实值相差较大，故正确度低，说明系统误差大；B 的分析结果系统误差小，而偶然误差很大，即正确度高而精密度低；C 的分析结果系统误差和偶然误差都很小，精密度和正确度都高，即准确度高。

由此例可看出，精密度是保证准确度的先决条件，只有在精密度比较高的前提下，才能保证分析结果的可靠性。因此在分析时，必须用一份组成相近的标准样品，同时操作，以获得或接近标准结果来说明分析结果的准确度。若精密度很差，则说明所测结果不可靠，当然其准确度也不高，虽然由于测定次数多可能使正负偏差相互抵消，正确度可能较高，但是已失去衡量准确度的前提。因此，在评价分析结果的时候，还必须将系统误差和偶然误差的影响结合起来考虑，从而得到精密度好，正确度也好，即准确度高的分析结果。

第二节 数据处理

一、有效数字

有效数字能体现测量值的可信程度。所谓有效数字，就是在测量中所能得到的有实际意义的数字。它通常包括全部准确数字和一位不确定的可疑数字。有效数字的保留位数与测量方法及仪器准确度有关。

在日常的化学分析工作中，为了得到准确的分析结果，不仅要认真仔细地选择分析方法并严格按操作规程要求进行测量，而且应当对过程和观察值进行正确的记录和计算。当记录和表达数据结果时，不仅要反映测量值的大小，而且要反映测量值的准

确程度。正确地运用有效数据及其计算法则，不仅是分析人员的基本技能，而且在实际工作中它还关系到测量结果的质量。所谓正确地记录，是指正确地记下数字的位数，因数字的位数不仅表示数量的大小，而且反映测量的准确程度。

（1）使用有效数字时的注意事项　使用有效数字时，应注意以下几点：

1）记录测量所得的数据时，只允许保留一位可疑数字，不允许增加位数，也不允许减少位数。例如，称量一个红外碳硫坩埚时，先用药物天平称量，所得数据应记作 18.1g，因为药物天平的感量为 0.1g，这个数据表示坩埚质量为 18.1g ±0.1g，再用万分之一天平称量同一坩埚，所得数据应记作 18.0456g，这表示前五位数字都是确切的、可靠的，称为可靠数字，只有末位数字因天平的感量是 0.1mg，所以“6”是估计得到的，不那么可靠，称为可疑数字。又如，移取 10.00mL 的溶液时，“10.00”是四位有效数字，是用最小刻度为 0.1mL 的移液管量取的，估读至 ±0.01mL。若记作 10.0mL，则为三位有效数字，说明是用最小刻度为 1mL 的小量筒量取的，估读至 0.1mL。若记作 10mL，则只有二位有效数字，说明量取准确度至 ±1mL。但应特别注意的是，当用 10mL 单标线移液管（胖肚移液管）吸取液体时，一般应记录为 10.00mL，用 100mL 容量瓶盛液时则应记为 100.00mL，而用 250mL 容量瓶配制溶液时，所配溶液的体积应记作 250.0mL。这是根据容量瓶质量的国家允许容量误差决定的。

2）有效数字的位数还反映了测量的相对误差。

例 5　称量某基准试剂的质量为 0.5010g，表示该试剂的质量是 0.5010g ±0.0001g，其相对误差（*RE*）为多少？

解

$$RE = \frac{\pm 0.0001\text{g}}{0.5010\text{g}} \times 100\% \approx \pm 0.02\%$$

如果少记一位有效数字，则表示该试剂的质量是 0.501g +0.001g，其相对误差为

$$RE = \frac{\pm 0.001\text{g}}{0.501\text{g}} \times 100\% \approx \pm 0.2\%$$

3）有效数字的位数与量的使用无关。例如，测得某物的质量为 15g，两位有效数字，以 mg 为单位时，应记为 1.5×10^4mg，而不能记为 15000mg。

4）记录中数字的“0”要做具体分析。数字中间的“0”，如 1003 中“00”都是有效数字；数字前边的“0”，当用“0”来定位，即用“0”来表示小数点的位置时，它就不是有效数字，这与量的使用有关，如 0.00154m 变为 1.54mm，前面三个“0”全消失了，故有效数字实际上只有三位；数字后边的“0”，尤其是小数点后的“0”，如 1.50 中“0”是有效数字，即 1.50 是三位有效数字，又如 25000，很难说“0”是否为有效数字，这时最好用指数表示，25000 若写成 2.50×10^4 则表示 3 位有效数字，若写成 2.5×10^4 则表示是两位有效数字。

5）简单的计数、分数或倍数属于准确数或自然数，其有效位数是无限的。例如，化学式“H_2SO_4”中的“2”和“4”等数字，没有可疑数字，其有效数字可认为是无限的。

6）分析化学中常遇到的 pH、p*K* 等，其有效位数仅取决于小数部分的位数，其整数部分只说明原数值的方次，如 pH = 2.49 表示［H^+］= 3.2×10^{-3}mol/L，是两位有效数字，pH = 13.0 表示［H^+］= 1×10^{-13}mol/L，是一位有效数字。

7）在一般情况下，测量数据要经过一系列运用后才能获得所需的结果。在计算一些有效数字位数不同的数据之前，需要根据测定情况来确定有效数字的位数。在有效数字确定后，应按照确定了的有效数字将多余的数字修约或化整。

（2）有效数字的修约　有效数字应按照国家标准 GB/T 8170—2008《数值修约规则与极值数值的表示和判定》进行修约。首先应确定修约间隔，即修约值的最小间隔单位，通常称为“四舍六入五成双”法则。进舍主要规则如下：

1）拟舍弃数字的最左一位数字小于 5，则舍去，保留其余各位数字不变。例如，将 12.1498 修约到个数位，得 12；若修约到一位小数，则得 12.1。

2）拟舍弃数字的最左一位数字大于 5，则进 1，即保留数字的末位数字加 1。例如，将 1268 修约到“百”数位时，得 13×10^2。

3）拟舍弃数字的最左一位数字为 5，且其后有非 0 数字时进 1，即保留数字的末位数字加 1。例如，将 25.5002 修约到个数位，得 26。

4）拟舍弃数字的最左一位数字为 5，且其后无数字或皆为 0 时，若所保留的末位数字为奇数则进一，即保留数字的末位数字加 1；若所保留的末位数字为偶数（零视为偶数），则舍去。例如，1.050，0.35 修约间隔为 0.1（或 10^{-1}）时，分别得 1.0（或 10×10^{-1}）、0.4（或 4×10^{-1}）。再如，2500 和 3500 修约间隔为 1000（或 10^3）时，分别得 2000（或 2×10^3）和 4000（或 4×10^3）。

5）负数修约时，先将它的绝对值按以上 1）~4）的规定进行修约，然后在所得值前面加上负号。

6）拟修约数字应在确定修约间隔或指定修约位数后一次修约获得结果，不得多次对该数字进行连续修约，如将 3.154546 修约至两位小数时，应为 3.15，而不得连续修约为 3.16（3.154546→3.15455→3.1546→3.155→3.16）。

有时应根据不同的分析标准中规定的修约规则进行修约，不完全参照上述的规则。在具体实施中，有时测试与计算部门先将获得数值按指定的修约数多一位或几位报出，而后由其他部门判定。在标准物质协作定值时也是如此。

二、有效数字的运算规则

在处理数据过程中，常遇到一些准确度不同的数据。对于这类数据，必须按照一定的法则进行运算，既可节省计算时间，又可避免计算过程中引起错误。常用的基本法则如下：

1. 加减运算

在加减运算时，应以参加运算的各数据中绝对误差最大（即小数点后位数最少）的数据为标准，确定结果（和或差）的有效位数。例如，0.0121 + 25.64 + 1.0578，三个数据中，绝对误差最大的是 25.64，应以它为依据，先修约，再计算，即 0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71。

2. 乘除计算

在乘除运算中，应以参加运算的各数据中相对误差最大（即有效数字位数最少）的数据为标准，确定结果（积或商）的有效位数。中间算式中可多保留一位。遇到个位数为8或9时，可以多算一位有效数字。例如，9.13实际上虽只有三位，但在计算有效数字时，可作为四位计算。

例6　$0.0121\times25.64\times1.05782$等于多少？

解　在这组数据中，0.0121的相对误差最大，应以它为标准先进行修约，再计算，即

$$0.0121\times25.6\times1.06=0.328$$

或先多保留一位有效数字，算完后再修约一次，如$0.0121\times25.64\times1.058=0.3282$，修约为0.328。

三、分析结果的处理

在日常分析中，一般只对每个试样进行有限次的平行测定，那么，若所得的分析数据的极差值不超过该方法对精密度的规定值，均认为有效，可取平均值报出。但对于一些有特殊要求的试样，多次测量的数据是否都那么可靠，都参加平均值的计算，就必须进行合理评价和舍取了。如果在消除了系统误差之后，测得的数据出现显著的大值或小值，这样的数据是值得怀疑的，称这些数据为可疑值。对可疑值应做以下处理：在分析过程中已知数据是可疑的，如试样沾污或溶液溅出，采用燃烧法测碳时试样未燃烧完全，或在复查分析结果时已找到出现可疑值原因，应立即将可疑值弃去，但找不出可疑值原因的，不应随意弃去或保留，而应根据数理统计原则来处理。下面介绍三种检查方法进行判断，以决定取舍。

1. $4d$法

$4d$法即4倍于平均偏差法。具体做法如下：

1）除可疑值外，将其余数据求算术平均值$\bar{x}$及平均偏差$\bar{d}$。

2）将可疑值与平均值$\bar{x}$相减，若可疑值与平均值之差大于或等于$4\bar{d}$，则应将可疑值舍去；若可疑值与平均值之差小于$4\bar{d}$，则应保留可疑值。

例7　测得一组不锈钢中铬的质量分数分别为17.18%、17.56%、17.23%、17.35%、17.32%，问其中最大值17.56%是否应该舍去？

解

$$\bar{x}=\frac{17.18\%+17.23\%+17.35\%+17.32\%}{4}=17.27\%$$

$$\bar{d}=\frac{0.09\%+0.04\%+0.08\%+0.05\%}{4}=0.065\%$$

$$4\bar{d}=0.26\%$$

因为$17.56\%-17.27\%=0.29\%$，$0.29\%>4\bar{d}$（0.26%），故17.56%应该舍去。

此方法计算比较简单，适用于4~6个平行数据的取舍。

2. 格鲁布斯（Grubbs）检验法

其步骤如下：

1）将所有测量结果的数据按大小顺序排列：

$$x_1 < x_2 < x_3 < \cdots < x_n$$

其中 x_1或 x_n 可能是可疑值，需要首先进行判断，决定其取舍。

2）用格鲁布斯检验法判断可疑值时，首先计算出该组数据的平均值$\bar{x}$及标准偏差 s，再根据统计量 G 进行判断。统计量 G 与可疑值、平均值$\bar{x}$及标准偏差 s 有关。

设 x_1是可疑值，则

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \tag{6-13}$$

设 x_n 是可疑值，则

$$G_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \tag{6-14}$$

如果 G 值很大，则说明可疑值与平均值相差很大，有可能要舍去。G 值要多大才能确定该可疑值应舍弃？这就要看对置信度的要求如何。表 6-3 是临界 $G_{\alpha,n}$ 表。如果 $G \geqslant G_{\alpha,n}$，则可疑值应舍去，否则应保留。α 为显著性水平，n 为测量次数。

表 6-3 临界 $G_{\alpha,n}$ 表

n	显著性水平 α			n	显著性水平 α		
	0.05	0.025	0.01		0.05	0.025	0.01
3	1.15	1.15	1.15	10	2.18	2.29	2.41
4	1.46	1.48	1.49	11	2.23	2.36	2.48
5	1.67	1.71	1.75	12	2.29	2.41	2.55
6	1.82	1.89	1.94	13	2.33	2.46	2.61
7	1.94	2.02	2.10	14	2.37	2.51	2.66
8	2.03	2.13	2.22	15	2.41	2.55	2.71
9	2.11	2.21	2.32	20	2.56	2.71	2.88

格鲁布斯（Grubbs）检验法最大的优点是判断可疑值的过程中，将正态分布中的两个最重要的样本参数平均值$\bar{x}$及标准偏差 s 引入进来，故此方法的准确性较好。但相对而言，计算平均值$\bar{x}$及标准偏差 s 比较麻烦。

3. Q 检验法

其步骤如下：

1）将所有测量结果的数据按大小顺序排列：

$$x_1 < x_2 < x_3 < \cdots < x_n$$

其中 x_1 或 x_n 为可疑数据。

2）按式（6-15）计算 Q 值。

$$Q = \frac{|x? - x|}{x_{max} - x_{min}} \tag{6-15}$$

式中 $x?$ ——可疑值；

x——与 x? 相邻的值；

x_{max}——最大值；

x_{min}——最小值。

3）查表6-4，比较由 n 次测得的 Q 值，与表6-4中所列的相同测量次数的 $Q_{0.90}$ 相比较。$Q_{0.90}$ 表示90%的置信度；若 $Q > Q_{0.90}$，则相应的 x? 应舍去，若 $Q < Q_{0.90}$，则相应的 x? 应保留。

表6-4　置信水平的 Q 值

n	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
$Q_{0.95}$	1.53	1.05	0.86	0.76	0.69	0.64	0.60	0.58

采用 Q 检验法时应注意以下几点：

1）适用于测定次数在3~10之间的检验。

2）原则上只适用于检验一个可疑值。

3）若测量次数仅3次，则检出可疑值后勿轻易舍去，最好补测1个或2个数据后再做检验，以决定取舍。

第三节　分析结果与测量不确定度

在报告测量结果时不仅要给出测定的量值，而且应给出以数量表示的该值的分散程度。分散程度是测量质量的指标，用于判断该测量值的可靠程度。在过去，人们习惯用误差、准确度等概念来描述测量的准确程度。按照国际通用计量学基本术语，误差定义为：测量结果减去被测量真实值。准确度定义为：测量结果与被测量真实值之间的一致程度。由于真实值在多数情况下是未知的，因此误差和准确度也是很难真正得到的，它们只是一个定性的概念，不用能明确定量的数字表示。同样在误差分类时，通常使用系统误差、随机误差和过失误差等概念。由于定义本身的局限，在实际判断时，这些误差有时很难严格区分。

1993年，由国际计量局（BIPM）、国际标准化组织（ISO）、国际电工委员会（IEC）、国际法制计量组织（OIML）、国际理论与应用化学联合会（IUPAC）、国际理论与应用物理联合会（IUPAP）以及国际临床化学联合会（IFCC）联合制定了《测量不确度表示指南（GUM）》，使不确定度概念在测量领域得到了广泛应用。

我国国家质量技术监督局（现为国家质量监督检验检疫总局）于1999年1月批准发布了适合我国国情的计量技术规范《测量不确定度评定与表示》（JJF 1059—1999），它原则上等同采用了GUM的基本内容。新版规范JJF 1059.1—2012已于2013年实施。

1. 测量不确定度的定义及意义

根据GUM和JJF1059.1—2012，测量不确定度定义为：表征合理地赋予被测量之值的分散性，与测量结果相联系的参数。

测量不确定度定义中的“分散性”与表示精密度的分散性不同，定义中的“分散性”是指包括了各种误差因素的在测试过程中所产生的分散性，而后者只是在重复性条件下测量数据的分散性（不确定度A类评定）。例如，测量结果的分散性通常用其标准偏差s来表示，但分析过程中使用的容量器皿、天平等量具的示值与其真实值的不一致所造成的分散性，由于校准曲线测量的变动性造成数据的分散性，用标准物质来校正分析仪器或计算测量结果时其标准值本身的不确定度（标准值的分散性）等，均未包括在重复测量的标准偏差内。

有些物理试验是不可重复的，有些成分分析样品量有限，只能做一次试验，那么一次测量所得结果是否有分散性？按重复性概念，一次测量结果不好统计其分散性，但在测量不确定度评定中可通过所用仪器、量具校准的标准不确定度，其示值误差、环境温度变化的不确定度，以及利用以前积累的统计数据或方法的重复性限等参数来评定测量结果的分散性。

因此，在计量学中引入测量不确定度概念，通过诸多不确定因素的分析，并将这些因素对数据分散性的贡献（一般用不确定度B类评定）统计出来，与测量数据的重复性（不确定度A类评定）进一步合成为总不确定度，最后与测量结果一起表达。

定义中的“合理地”是指测量是在统计控制状态下进行的，各次测量结果的分散性只是由于随机效应引起的，其测量结果或有关参数可以用统计方法进行估计。

定义中的“相联系的”是指不确定度和测量结果来自同一测量对象和过程，表示在给定条件下测量时测量结果所可能出现的区间。需要说明的，测量不确定度和测量结果的量值之间没有必然的联系，它们均按各自的方法进行统计。例如，对某一个被测量采用不同的方法测量，可能得到相同的结果，但其不确定度未必相同，有时甚至可能相差很大。

因此，不确定度是建立在误差理论基础上的一个新的概念，它表示由于测量误差的存在而对被测量值不能肯定的程度，是定量评价测量结果质量的一个参数。一个完整和有意义的测量结果，不仅要表示其量值的大小，而且需给出测量的不确定度，表示被测量真实值在一定概率水平所处的范围（所指的测量结果应该是已修正了的最佳估计值）。

测量不确定度在科学技术和生产中，在商业、贸易、医疗、环保中具有广泛性和普遍性。测量不确定度越小，其测量结果的可疑程度越小、可信度越大，测量的质量就越高，测量数据的使用价值也就越高。对测量不确定度必须正确、恰当地评定，否则可能会造成巨大的经济损失。不确定度评定过大时，会因测量不能满足需要而追加投资，造成不必要的浪费；不确定度评定过小时，会对生产造成危害。

2. 测量不确定度的来源

化学成分测量过程中有许多引起不确定度的因素，它们可能来自以下几个方面：

1）被测对象的定义不完善，如钢中酸溶铝和酸溶硼的测定，其被测对象内涵的界定不够明确，溶解酸种类及浓度、溶解温度与时间、冒烟与否等条件都会对测试结果产生影响。

2）取样带来的不确定度，如测定样品不完全代表所定义的被测对象，因此不同试样根据标准都应有相应的取样方法。

3）被测对象的预富集或分离得不完全。

4）基体对被测量元素的影响和干扰。

5）在抽样、样品制备、样品分析过程中的沾污，样品在保存条件下发生化学反应（氧化、吸收水分或二氧化碳等），以及由于热状态的改变或光分解而引起样品的变化，这些对痕量组分的分析尤为重要。

6）测量过程中对环境条件的影响缺乏认识或环境条件的测量不够完善。例如，玻璃容量器具的校准温度和使用温度不同带来的不确定度，环境湿度的变化对某些物质产生的影响等。

7）读数不准，读取计数或刻度时的个体差异，如采用滴定法时，对于滴定管的读数，每个实验员都有其固定的读数方法。

8）仪器的分辨率或灵敏度偏低，以及仪器的偏倚、分析天平校准中的准确度极限、温度控制器可能维持的平均温度与设定的温度点不同、自动分析仪响应滞后等。

9）测量标准和标准物质所给定的不确定度，特别是作为基准或标准用的试剂纯度的影响。

10）从外部取得并用于数据的整理换算的常数或其他参数所具有的不确定度。

11）在测量方法中和测量过程中的某些近似和假设，某些不恰当的校准模式的选择，如使用一条直线校准一条弯曲的响应曲线时，数据计算中的舍入影响。

12）随机变化。在整个分析测试过程中，随机影响对不确定度的贡献。

以上所有影响不确定度的因素之间不一定都是独立的，它们之间可能还存在一定的相互关系，所以必须做全面的分析评定，考虑相互之间的影响对不确定度的贡献，即要考虑协方差。

3. 不确定度的评定

（1）不确定度的 A 类评定　由观测列统计分析所做的不确定度评定。

（2）不确定度的 B 类评定　由不同于观测列统计分析所做的不确定度评定。

A、B 类之分仅指评定方式而已，并不意味着两类分量有实质上的差别，它们都基于概率分布，都可用方差或标准偏差表示。随机误差和系统误差是以误差的性质进行区分的。A、B 类不确定度与随机误差和系统误差之间也不存在简单的对应关系。在某一测量条件下，某些因素的影响包括在 A 类不确定度中，而一些因素需用 B 类不确定度来统计。随着测量条件的变化，A 类不确定度和 B 类不确定度可以相互转化。例如，一些仪器、计量器具的检定证书和技术资料提供的不确定度、误差等参数，通常是由一系列观测数据统计出来的标准差，按说应是不确度 A 类评定，但在随后的测量不确度评定时，通常作为不确定度 B 类评定引用。

4. 不确定度的表示方法

（1）合成标准不确定度　合成标准不确定度是指当测量结果的标准不确定度由若

干个标准不确定度分量构成时，按方和根合成得到的标准不确定度。测量结果 y 的合成标准不确定度记为 u_c（y），简写为 u_c 或 u（y）。它是测量结果标准差的估计值。

（2）扩展不确定度　扩展不确定度也称为范围不确定度或展伸不确定度。它是确定测量结果区间的量，合理赋予被测量值的大部分含于该区间。扩展不确定度记为 U。分析测试中用它表示一定概率水平下被测量值的分散区间。

5. 不确定度的评定过程

不确定度的评定过程如图 6-1 所示。

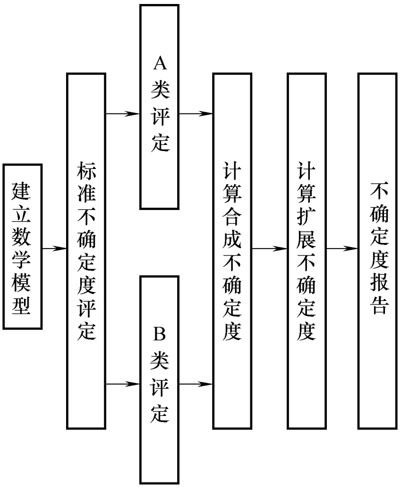


图 6-1　不确定度的评定过程

第七章

化验室安全知识

第一节　化验室的安全操作常识

一、概述

作为一名分析化学工作者，需不断提高安全意识，掌握丰富的安全知识，以减免事故的发生。一般来说，化验室危险性有以下几种：

1）火灾爆炸危险性。

2）有毒气体危险性。

3）触电危险性。

4）机械伤害危险性。

5）放射性危险性。

二、化验室安全守则

根据化验室危险性种类及事故的统计分析，应该制定出切实可行的化验室安全守则，并严格遵守。

（1）防止中毒

1）严禁在实验室进餐、吸烟。实验室一切器皿都不得做餐具使用。使用有毒物品进行工作后，离开实验室时必须仔细洗手、漱口。

2）所有配好的试剂都要有标签。剧毒试剂（包括已配制的溶液）都要放在专用柜中，双人、双锁保管，建立严格的使用登记制度。剧毒的物质撒落时，应立即全部收拾起来，并把落过毒品的桌子和地板洗净。

3）严禁试剂入口。用移液管吸取任何试剂溶液时都必须用洗耳球操作，不得用嘴吸；当需用鼻子鉴别试剂时，应将试剂瓶口远离鼻子，用于轻轻扇动，稍闻其味即可，严禁鼻子接近瓶口。

4）使用易挥发有毒的试剂或反应中产生有毒气体的实验，必须在通风橱中进行。

5）取用有毒气体试详时必须站在上风头；采用球胆、塑料袋取样时，要事先进行试漏，用完后要放在室外将有毒气体排空放净。

（2）防止燃烧和爆炸

1）挥发性有机液体试剂或样品应存放在通风条件良好的地方，放入冰箱时必须密封，不得漏气；易燃试剂如乙醚、二硫化碳、苯、汽油、石油醚等不可放在煤气灯、电炉或其他热源附近。

2）启开装有易挥发试剂的试剂瓶时，尤其在室温较高时，应先用水冷却，且不可把瓶口对着自己或他人，以免有大量气液冲出，造成伤害事故。

3）试验过程中的易挥发及易燃性有机溶剂需要加热排除时，应在水浴内或密封的电热板上缓慢加热，严禁用火焰或一般电炉直接加热，也不准在烘箱中烘烤。

4）身上或手上沾有易燃物时，应立即清洗干净，不得靠近明火，以防着火。落有氧化剂液滴的衣服，稍微加热即能起火，应注意及时消除。

5）严禁把氧化剂和可燃物在一起研磨，不能在纸上称量过氧化钠。

6）进行易发生爆炸的试验时，如用 Na_2O_2 熔融，用 $HClO_4$ 进行湿法氧化时，要加强安全措施，使用防护挡板，戴防护眼镜。

7）爆炸性药品，如高氯酸、高氯酸盐、过氧化氢及高压气体等，应放在低温处保管，不得与其他易燃物放在一起。

8）在分析中，有时需要对加热处理的溶液在隔绝 CO_2（指空气中的 CO_2）的情况下冷却，冷却时不能把容器塞紧，以防冷却时爆炸，可在瓶塞上装碱石灰管。

（3）防止腐蚀、化学灼烧、烫伤、割伤

1）腐蚀类刺激性药品，如强酸、强碱、浓氨水、浓过氧化氢、氢氟酸、溴水等，取用时要戴胶皮手套和防护眼镜。

2）稀释硫酸时必须在烧杯等耐热容器中进行，应在不断搅拌下把浓硫酸加入水中，绝不能把水加入浓硫酸中。在溶解 NaOH、KOH 等能产生大量热量的物质时，也必须在耐热容器中进行。若需将浓酸、浓碱液中和，则必须先稀释后中和。

3）在压碎和研磨 KOH、NaOH 及其他危险物质时，要戴防护眼镜，注意防范小碎块飞溅，以免造成烧伤。

4）切割玻璃管及给塞子钻孔时，必须戴劳保手套。用玻璃管连接胶管时，必须正确选择它的直径，不要使用薄壁玻璃管，需把管口烧圆滑后才能插入胶管。把玻璃管插入塞内时，必须握住塞子侧面，不要把塞子撑在手掌上。

5）装配或拆卸仪器时，要防备玻璃管和其他部位破损，造成严重割伤。使用后的仪器上常有刺激伤口和使伤情复杂化的脏物，拆卸时更要小心。

（4）其他

1）一切固体不溶物、浓酸和浓碱废液，严禁倒入下水道，以防堵塞和腐蚀下水管道；易燃、有毒有机物也不能倒入下水道，以免引起中毒和着火。

2）实验室工作人员应知道实验室内煤气、水阀和电闸的位置，以便必要时加以控制。

3）分析试验结束后，应当进行安全检查，使用过的器皿都要洗涤干净，放回固定位置。下班或离开时，关闭电源、热源和水源。

第二节　贵重器皿的安全使用规则

一、铂器皿

铂（俗称白金）为银白色坚韧而富有弹性的金属，熔点为1773.5℃，沸点为4300℃，导热性好，散热也快，表面不显著吸附水汽，化学性稳定，在空气中灼烧后不起变化，大多数试剂对它无腐蚀作用。铂器皿（坩埚）主要用于碱熔融及氢氟酸处理样品。现以铂坩埚为例说明铂器皿的使用规则。

1）使用温度最高不可超过1200℃。加热和灼烧应在电炉内或煤气灯的氧化焰上进行，不可在还原焰或冒黑烟的火焰上加热，或使铂器皿接触火焰中的蓝色焰心，以免生成碳化铂，使它变脆而易破裂。

2）由于铂较软，所以拿取时不能太用力，以免其变形或凹凸不平。切勿用玻璃棒等尖头物从铂坩埚内刮出物质，以免损伤内壁，可用带橡胶头的玻璃棒操作。

3）不得在铂坩埚内加热或熔融碱金属的氧化物、氢氧化物、氧化钡、硫代硫酸钠、含磷以及含大量硫的物质。碱金属的硝酸盐、亚硝酸盐、氯化物、氰化物等，高温下与铂形成脆性化合物磷化铂、硫化铂等，都能浸蚀铂器皿。

4）含有重金属如铅、铋、锡、锑、砷、银、汞、铜等的化合物，不可在铂坩埚内灼烧加热，因为这些重金属化合物容易还原成金属，与铂生成合金而破坏铂坩埚。

5）高温加热时不可与其他任何金属接触，必须放在泥三角或石棉板上进行。高温钳取铂坩埚时必须使用铂头坩埚钳，不得用其他金属钳。

6）在铂坩埚内不得处理卤素及能分解出卤素的物质，如王水、溴水及盐酸与氧化剂（含氧酸盐、硝酸盐、高锰酸盐、二氧化锰、铬酸盐、亚硝酸盐等）的混合物、卤化物与氧化剂的混合物。三氯化铁溶液对铂有显著的浸蚀作用，因此不能与铂器皿接触。

7）成分不明的物质不要在铂坩埚中加热或溶解。

8）铂坩埚必须保持清洁，内外应光亮，经长久灼烧之后，铂坩埚外表面可能黯然无光，这是表面有一薄层结晶的缘故，日久必定深入到内部致使铂坩埚脆弱而破裂，因此必须及时清除表面不清洁之物。其方法有：

① 在单独的稀盐酸或稀硝酸内煮沸（用稀盐酸方便，可配用1.5～2mol/L的盐酸溶液）。注意：所用的盐酸不得含有硝酸、硝酸盐、卤素等氧化剂。

② 若用稀酸尚不能洗净，则可用焦硫酸钾、碳酸钠或硼砂熔融清洗。

③ 若仍有污点，或表面发黑，则用通过0.125mm孔径的无尖锐棱角的细砂，用水湿润进行轻轻摩擦，使其表面恢复光泽。

二、银器皿

分析用银器皿主要是指银坩埚或银烧杯。此类器皿用纯银制成，常含有微量的金、铜、铅、锑等。银器皿常用于过氧化钠及苛性碱熔融处理试样。在分析高硅铝合金中硅的含量时，通常在银烧杯中以氢氧化钠溶解的方式进行。使用银器皿时应注意以下

几点：

1）使用银坩埚时要严格控制温度。由于银的熔点仅为960℃，因此其使用温度一般不能超过700℃。

2）熔融时间。银坩埚一经加热，表面就有一层氧化物，使其不受氢氧化钾或氢氧化钠的侵蚀，因此可以用氢氧化钠作熔剂，也可以用碳酸钾（钠）与硝酸钠（或过氧化钠）作为混合熔剂，以烧结法分解试样，但与空气接近的边缘处略起作用，因此熔融时间不能过长（一般不超过30min）。

3）绝对不允许在银坩埚中分解或灼烧含硫的物质，也不允许在其中使用碱性硫化熔剂，因为银很容易与硫作用生成硫化银。

4）在熔融状态时，铝、锌、锡、铅、汞等金属盐都能使银坩埚变脆，所以汞盐、硼砂等也不能在银坩埚中灼烧和熔融。

5）刚从火焰或电炉上取下的热坩埚，不许立即用水冷却，以免产生裂纹。

6）银易溶于酸，在浸取熔融物时，不可使用酸，更不能长时间浸在酸里，特别是不可接触浓酸（如热的硝酸、浓硫酸）。

三、石英器皿

化学分析用石英器皿主要是石英坩埚、石英蒸发皿和石英锥形瓶等。其主要成分是二氧化硅，其中含有微量的铁、铝、钙、镁、钡等，除氢氟酸外，不与其他酸作用。苛性碱及碱金属碳酸盐易与其作用，特别是在高温下，极易与上述物质共同熔融而破坏石英坩埚。石英器皿对大部分其他化学物质则比较稳定。使用石英器皿时应注意以下几点：

1）石英坩埚对热的稳定性很好，但在1100～1200℃时开始变得不透明而失掉强度，因此使用时必须严格控制在这一温度以下。

2）石英器皿比玻璃器皿更脆，容易破碎，使用时要特别小心。

3）在石英坩埚中绝对不能使用氢氟酸、过氧化钠、苛性碱及碱金属碳酸盐，因为它们对其都有侵蚀作用。

4）石英坩埚可以用硫酸钾（钠）、焦硫酸钾（钠）、硫代硫酸钠等作熔剂。

四、瓷器皿及刚玉器皿

1）瓷的成分相当于$n(NaKO):n(Al_2O_3):n(SiO_2)=1:8.7:22$。它的氧化铝含量比玻璃高得多。在绝大多数情况下，瓷质器皿都要涂上一层釉，其一般成分为$w(SiO_2)=73\%$，$w(Al_2O_3)=9\%$，$w(CaO)=11\%$，$w(Na_2O+K_2O)=6\%$。瓷的耐化学性能要比实验室的玻璃强，但铝的损失量比较大。瓷是硅酸盐，易被碱、氢氟酸和热磷酸腐蚀。瓷质器皿平常用作分解钢铁试样后蒸发、脱水的容器。瓷的主要优点是可在1100℃高温下使用，故常制成坩埚作焦硫酸盐分解试样的熔融器具。瓷坩埚也可用于溶解试样，如测定钢中的硼时，在瓷坩埚中加入稀硫酸进行溶解，可避免引进硼的空白。

装有填垫剂的瓷坩埚还可以代替铂坩埚用于碱性熔剂的熔融。所用的填垫剂应按不同的试样及所要测定的成分来选择。例如，用灼烧过的氧化镁作填垫剂，用无水碳酸钠作熔剂，可熔融分解难溶的铁矿、锰矿并进行总铁和锰的测定；用炭粉作填垫剂，

用碳酸钠加过氧化钠作熔剂，可熔融分解稀土硅铁合金并进行硅、铁等元素的测定。

2）有些金属氧化物也可用作制造坩埚的材料，如刚玉是自然界纯态的氧化铝，具有质坚耐高温的特点，因此刚玉器皿可用于碱性熔剂的熔融，但不能用于 $KHSO_4$、$NaHSO_4$、$K_2S_2O_7$、$Na_2S_2O_7$ 作熔剂的熔融，因上述熔剂的熔体对刚玉有很强的侵蚀作用。用二氧化锆制成的坩埚，性质与刚玉器皿类似或略优。

附　　录

附录 A　常用金属材料分析方法标准目录

标　准　号	标 准 名 称
GB/T 222—2006	钢的成品化学成分允许偏差
GB 223. 3—1988	钢铁及合金化学分析方法　二安替比林甲烷磷钼酸重量法测定磷量
GB/T 223. 4—2008	钢铁及合金　锰含量的测定　电位滴定或可视滴定法
GB/T 223. 5—2008	钢铁　酸溶硅和全硅含量的测定　还原型硅钼酸盐分光光度法
GB/T 223. 6—1994	钢铁及合金化学分析方法　中和滴定法测定硼量
GB/T 223. 7—2002	铁粉　铁含量的测定　重铬酸钾滴定法
GB/T 223. 8—2000	钢铁及合金化学分析方法　氟化钠分离-EDTA 滴定法测定铝含量
GB/T 223. 9—2008	钢铁及合金　铝含量的测定　铬天青 S 分光光度法
GB/T 223. 11—2008	钢铁及合金　铬含量的测定　可视滴定或电位滴定法
GB/T 223. 12—1991	钢铁及合金化学分析方法　碳酸钠分离-二苯碳酰二　肼光度法测定铬量
GB/T 223. 13—2000	钢铁及合金化学分析方法　硫酸亚铁铵滴定法测定钒含量
GB/T 223. 14—2000	钢铁及合金化学分析方法　钽试剂萃取光度法则定钒含量
GB/T 223. 16—1991	钢铁及合金化学分析方法　变色酸光度法测定钛量
GB 223. 17—1989	钢铁及合金化学分析方法　二安替比林甲烷光度法测定钛量
GB/T 223. 18—1994	钢铁及合金化学分析方法　硫代硫酸钠分离-碘量法测定铜量
GB 223. 19—1989	钢铁及合金化学分析方法　新亚铜灵-三氯甲烷萃取光度法测定铜量
GB/T 223. 20—1994	钢铁及合金化学分析方法　电位滴定法测定钴量
GB/T 223. 21—1994	钢铁及合金化学分析方法　5-CI-PADAB 分光光度法测定钴量
GB/T 223. 22—1994	钢铁及合金化学分析方法　亚硝基 R 盐分光光度法测量钴量
GB/T 223. 23—2008	钢铁及合金　镍含量的测定　丁二酮肟分光光度法
GB/T 223. 25—1994	钢铁及合金化学分析方法　丁二酮肟重量法测定镍量
GB/T 223. 26—2008	钢铁及合金　钼含量的测定　硫氰酸盐分光光度法
GB 223. 28—1989	钢铁及合金化学分析方法　α-安息香肟重量法测定钼量
GB/T 223. 29—2008	钢铁及合金　铅含量的测定　载体沉淀-二甲酚橙分光光度法

（续）

标　准　号	标准名称
GB/T 223.30—1994	钢铁及合金化学分析方法　对-溴苦杏仁酸沉淀分离-偶氮胂Ⅲ分光光度法测定锆量
GB/T 223.31—2008	钢铁及合金　砷含量的测定　蒸馏分离-钼蓝分光光度法
GB/T 223.32—1994	钢铁及合金化学分析方法　次磷酸钠还原-碘量法测定砷量
GB/T 223.33—1994	钢铁及合金化学分析方法　萃取分离-偶氮氯磷 mA 光度法测定铈量
GB/T 223.34—2000	钢铁及合金化学分析方法　铁粉中盐酸不溶物的测定
GB/T 223.36—1994	钢铁及合金化学分析方法　蒸馏分离-中和滴定法测定氮量
GB 223.37—1989	钢铁及合金化学分析方法　蒸馏分离-靛酚蓝光度法测定氮量
GB 223.38—1985	钢铁及合金化学分析方法　离子交换分离-重量法测定铌量
GB/T 223.40—2007	钢铁及合金　铌含量的测定　氯磺酚 S 分光光度法
GB 223.41—1985	钢铁及合金化学分析方法　离子交换分离-连苯三酚光度法测定钽量
GB 223.42—1985	钢铁及合金化学分析方法　离子交换分离-溴邻苯三酚红光度法测定钽量
GB/T 223.43—2008	钢铁及合金　钨含量的测定　重量法和分光光度法
GB 223.46—1989	钢铁及合金化学分析方法　火焰原子吸收光谱法测定镁量
GB/T 223.47—1994	钢铁及合金化学分析方法　载体沉淀-钼蓝光度法测定锑量
GB 223.48—1985	钢铁及合金化学分析方法　半二甲酚橙光度法测定铋量
GB/T 223.49—1994	钢铁及合金化学分析方法　萃取分离-偶氮氯膦 mA 分光光度法测定稀土总量
GB/T 223.50—1994	钢铁及合金化学分析方法　苯基荧光酮-溴化十六烷基三甲基胺直接光度法测定锡量
GB 223.51—1987	钢铁及合金化学分析方法　5-Br-PADAP 光度法测定锌量
GB 223.52—1987	钢铁及合金化学分析方法　盐酸羟胺-碘量法测定硒量
GB 223.53—1987	钢铁及合金化学分析方法　火焰原子吸收分光光度法测定铜量
GB 223.54—1987	钢铁及合金化学分析方法　火焰原子吸收分光光度法测定镍量
GB/T 223.55—2008	钢铁及合金　碲含量的测定　示波极谱法
GB 223.57—1987	钢铁及合金化学分析方法　萃取分离-吸附催化极谱法测定镉量
GB 223.58—1987	钢铁及合金化学分析方法　亚砷酸钠-亚硝酸钠滴定法测定锰量
GB/T 223.59—2008	钢铁及合金　磷含量的测定　铋磷钼蓝分光光度法和锑磷钼蓝分光光度法
GB/T 223.60—1997	钢铁及合金化学分析方法　高氯酸脱水重量法测定硅含量
GB 223.61—1988	钢铁及合金化学分析方法　磷钼酸铵容量法测定磷量
GB 223.62—1988	钢铁及合金化学分析方法　乙酸丁酯萃取光度法测定磷量
GB 223.63—1988	钢铁及合金化学分析方法　高碘酸钠（钾）光度法测定锰量
GB/T 223.64—2008	钢铁及合金　锰含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 223.65—2012	钢铁及合金　钴含量的测定　火焰原子吸收光谱法

（续）

标　准　号	标 准 名 称
GB 223.66—1989	钢铁及合金化学分析方法　硫氰酸盐-盐酸氯丙嗪-三氯甲烷萃取光度法测定钨量
GB/T 223.67—2008	钢铁及合金　硫含量的测定　次甲基蓝分光光度法
GB/T 223.68—1997	钢铁及合金化学分析方法　管式炉内燃烧后碘酸钾滴定法　测定硫含量
GB/T 223.69—2008	钢铁及合金　碳含量的测定　管式炉内燃烧后气体容量法
GB/T 223.70—2008	钢铁及合金　铁含量的测定　邻二氮杂菲分光光度法
GB/T 223.71—1997	钢铁及合金化学分析方法　管式炉内燃烧后重量法测定碳含量
GB/T 223.72—2008	钢铁及合金　硫含量的测定　重量法
GB/T 223.73—2008	钢铁及合金　铁含量的测定　三氯化钛-重铬酸钾滴定法
GB/T 223.74—1997	钢铁及合金化学分析方法　非化合碳含量的测定
GB/T 223.75—2008	钢铁及合金　硼含量的测定　甲醇蒸馏-姜黄素光度法
GB/T 223.76—1994	钢铁及合金化学分析方法　火焰原子吸收光谱法测定钒量
GB/T 223.77—1994	钢铁及合金化学分析方法　火焰原子吸收光谱法测定钙量
GB/T 223.78—2000	钢铁及合金化学分析方法　姜黄素直接光度法测定硼含量
GB/T 223.79—2007	钢铁　多元素含量的测定　X-射线荧光光谱法（常规法）
GB/T 223.80—2007	钢铁及合金　铋和砷含量的测定　氢化物发生-原子荧光光谱法
GB/T 223.81—2007	钢铁及合金　总铝和总硼含量的测定　微波消解-电感耦合等离子体质谱法
GB/T 223.82—2007	钢铁　氢含量的测定　惰气脉冲熔融热导法
GB/T 223.83—2009	钢铁及合金　高硫含量的测定　感应炉燃烧后红外吸收法
GB/T 223.84—2009	钢铁及合金　钛含量的测定　二安替比林甲烷分光光度法
GB/T 223.85—2009	钢铁及合金　硫含量的测定　感应炉燃烧后红外吸收法
GB/T 223.86—2009	钢铁及合金　总碳含量的测定　感应炉燃烧后红外吸收法
GB/T 20066—2006	钢和铁　化学成分测定用试样的取样和制样方法
GB/T 4336—2002	碳素钢和中低合金钢火花源原子发射光谱分析方法（常规法）
GB/T 11170—2008	不锈钢　多元素含量的测定　火花放电原子发射光谱法（常规法）
GB/T 11261—2006	钢铁　氧含量的测定　脉冲加热惰气熔融-红外线吸收法
GB/T 20123—2006	钢铁　总碳硫含量的测定　高频感应炉燃烧后红外吸收法（常规方法）
GB/T 20124—2006	钢铁　氮含量的测定　惰性气体熔融热导法（常规方法）
GB/T 20125—2006	低合金钢　多元素含量的测定　电感耦合等离子体发射光谱法
GB/T 20126—2006	非合金钢　低碳含量的测定　第2部分：感应炉（经预加热）内燃烧后红外吸收法
GB/T 20127.1—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第1部分：石墨炉原子吸收光谱法测定银含量

（续）

标　准　号	标准名称
GB/T 20127.2—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第2部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定砷含量
GB/T 20127.3—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第3部分：电感耦合等离子体发射光谱法测定钙、镁和钡含量
GB/T 20127.4—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第4部分：石墨炉原子吸收光谱法测定铜含量
GB/T 20127.5—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第5部分：萃取分离-罗丹明B光度法测定镓含量
GB/T 20127.6—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第6部分：没食子酸-示波极谱法测定锗含量
GB/T 20127.7—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第7部分：示波极谱法测定铅含量
GB/T 20127.8—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第8部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定锑含量
GB/T 20127.9—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第9部分：电感耦合等离子体发射光谱法测定钪含量
GB/T 20127.10—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第10部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒含量
GB/T 20127.11—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第11部分：电感耦合等离子体质谱法测定铟和铊含量
GB/T 20127.12—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第12部分：火焰原子吸收光谱法测定锌含量
GB/T 20127.13—2006	钢铁及合金　痕量元素的测定　第13部分：碘化物萃取-苯基荧光酮光度法测定锡含量
GB/T 1839—2008	钢产品镀锌层质量试验方法
GB/T 4010—2015	铁合金化学分析用试样的采取和制备
GB 3653.1—1988	硼铁化学分析方法　碱量滴定法测定硼量
GB 3653.2—1983	硼铁化学分析方法　气体容量法测定碳量
GB 3653.3—1988	硼铁化学分析方法　高氯酸脱水重量法测定硅量
GB/T 3653.4—2008	硼铁　铝含量的测定　EDTA滴定法
GB 3653.5—1983	硼铁化学分析方法　色层分离硫酸钡重量法测定硫量
GB 3653.6—1988	硼铁化学分析方法　锑磷钼蓝光度法测定磷量
GB 3654.1—1983	铌铁化学分析方法　纸上色层分离重量法测定铌、钽量
GB/T 3654.2—2008	铌铁　铜含量的测定　新亚铜灵-三氯甲烷萃取光度法
GB 3654.3—1983	铌铁化学分析方法　重量法测定硅量
GB 3654.4—1983	铌铁化学分析方法　燃烧重量法测定碳量
GB 3654.5—1983	铌铁化学分析方法　钼蓝光度法测定磷量

（续）

标　准　号	标 准 名 称
GB/T 3654. 6—2008	铌铁　硫含量的测定　燃烧碘量法、次甲基蓝光度法和红外线吸收法
GB/T 3654. 8—2008	铌铁　钛含量的测定　变色酸光度法
GB 3654. 9—1983	铌铁化学分析方法　硫氰酸盐光度法测定钨量
GB 3654. 10—1983	铌铁化学分析方法　EDTA 容量法测定铝量
GB 4333. 1—1984	硅铁化学分析方法　高氯酸脱水重量法测定硅量
GB 4333. 2—1988	硅铁化学分析方法　铋磷钼蓝光度法测定磷量
GB 4333. 3—1988	硅铁化学分析方法　高碘酸钾光度法测定锰量
GB/T 4333. 4—2007	硅铁　铝含量的测定　铬天青 S 分光光度法、EDTA 滴定法和火焰原子吸收光谱法
GB 4333. 6—1988	硅铁化学分析方法　二苯基碳酰二肼光度法测定铬量
GB 4333. 7—1984	硅铁化学分析方法　色层分离硫酸钡重量法测定硫量
GB 4333. 8—1988	硅铁化学分析方法　原子吸收光谱法测定钙量
GB 4333. 10—1990	硅铁化学分析方法　红外线吸收法测定碳量
GB/T 16477. 1—2010	稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法　第 1 部分：稀土总量的测定
GB/T 16477. 2—2010	稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法　第 2 部分：钙、镁、锰量的测定　电感耦合等离子体发射光谱法
GB/T 16477. 3—2010	稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法　第 3 部分：氧化镁含量的测定　电感耦合等离子体发射光谱法
GB/T 16477. 4—2010	稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法　第 4 部分：硅量的测定
GB/T 16477. 5—2010	稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法　第 5 部分：钛量的测定　电感耦合等离子体发射光谱法
GB/T 4701. 1—2009	钛铁　钛含量的测定　硫酸铁铵滴定法
GB/T 4701. 2—2009	钛铁　硅含量的测定　硫酸脱水重量法
GB/T 4701. 3—2009	钛铁　铜含量的测定　铜试剂光度法和火焰原子吸收光谱法
GB/T 4701. 4—2008	钛铁　锰含量的测定　亚砷酸盐-亚硝酸盐滴定法和高碘酸盐光度法
GB/T 4701. 6—2008	钛铁　铝含量的测定　EDTA 滴定法
GB/T 4701. 7—2009	钛铁　磷含量的测定　铋磷钼蓝分光光度法和钼蓝分光光度法
GB/T 4701. 8—2009	钛铁　碳含量的测定　红外线吸收法
GB/T 4701. 10—2008	钛铁　硫含量的测定　红外线吸收法和燃烧中和滴定法
GB/T 4702. 1—1997	金属铬化学分析方法　硫酸亚铁铵容量法测定铬量
GB/T 4702. 2—2008	金属铬　硅含量的测定　高氯酸重量法
GB 4702. 3—1984	金属铬化学分析方法　钼蓝光度法测定磷量
GB/T 4702. 4—2008	金属铬　铁含量的测定　乙二胺四乙酸二钠滴定法和火焰原子吸收光谱法

（续）

标　准　号	标准名称
GB/T 4702.5—2008	金属铬　铝含量的测定　乙二胺四乙酸二钠滴定法和火焰原子吸收光谱法
GB 4702.8—1985	金属铬化学分析方法　蒸馏-钼蓝分光光度法测定砷量
GB 4702.9—1985	金属铬化学分析方法　结晶紫分光光度法测定锑量
GB 4702.10—1985	金属铬化学分析方法　铜试剂分光光度法测定铜量
GB 4702.11—1985	金属铬化学分析方法　茜素紫分光光度法测定锡量
GB 4702.14—1988	金属铬化学分析方法　红外线吸收法测定碳量
GB/T 4702.16—2008	金属铬　硫含量的测定　红外线吸收法和燃烧中和滴定法
GB/T 5059.1—2014	钼铁　钼含量的测定　钼酸铅重量法、偏钒酸铵滴定法和8-羟基喹啉重量法
GB/T 5059.2—2014	钼铁　锑含量的测定　孔雀绿分光光度法
GB/T 5059.3—2014	钼铁　铜含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 5059.5—2014	钼铁　硅含量的测定　硫酸脱水重量法和硅钼蓝分光光度法
GB/T 5059.6—2007	钼铁　磷含量的测定　铋磷钼蓝分光光度法和钼蓝分光光度法
GB/T 5059.7—2014	钼铁　碳含量的测定　红外线吸收法
GB/T 5059.9—2008	钼铁　硫含量的测定　红外线吸收法和燃烧碘量法
GB/T 5686.1—2008	锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰　锰含量的测定　电位滴定法、硝酸铵氧化滴定法及高氯酸氧化滴定法
GB/T 5686.2—2008	锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰　硅含量的测定　钼蓝光度法、氟硅酸钾滴定法和高氯酸重量法
GB/T 5686.4—2008	锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰　磷含量的测定　钼蓝光度法和碱量滴定法
GB/T 5686.5—2008	锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰　碳含量的测定　红外线吸收法、气体容量法、重量法和库仑法
GB/T 5686.7—2008	锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰　硫含量的测定　红外线吸收法和燃烧中和滴定法
GB/T 5687.2—2007	铬铁、硅铬合金和氮化铬铁　硅含量的测定　高氯酸脱水重量法
GB 5687.4—1985	铬铁化学分析方法　中和滴定法测定氮量
GB/T 5687.10—2006	铬铁　锰含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 5687.11—2006	铬铁　钛含量的测定　二安替比林甲烷分光光度法
GB/T 4699.2—2008	铬铁和硅铬合金　铬含量的测定　过硫酸铵氧化滴定法和电位滴定法
GB/T 4699.3—2007	铬铁、硅铬合金和氧化铬铁　磷含量的测定　铋磷钼蓝分光光度法和钼蓝分光光度法
GB/T 4699.4—2008	铬铁和硅铬合金　碳含量的测定　红外线吸收法和重量法
GB/T 4699.6—2008	铬铁和硅铬合金　硫含量的测定　红外线吸收法和燃烧中和滴定法

（续）

标　准　号	标 准 名 称
YB/T 5312—2006	硅钙合金化学分析方法　高氯酸脱水重量法测定硅量
YB/T 5313—2006	硅钙合金化学分析方法　EDTA 滴定法测定钙量
YB/T 5314—2006	硅钙合金化学分析方法　EDTA 滴定法测定铝量
YB/T 5315—2006	硅钙合金化学分析方法　磷钼蓝分光光度法测定磷量
YB/T 5316—2006	硅钙合金化学分析方法　红外线吸收法测定碳量
YB/T 5317—2006	硅钙合金化学分析方法　红外线吸收法和燃烧碘酸钾滴定法测定硫量
GB/T 8704. 1—2009	钒铁　碳含量的测定　红外线吸收法及气体容量法
GB/T 8704. 3—2009	钒铁　硫含量的测定　红外线吸收法及燃烧中和滴定法
GB/T 8704. 5—2007	钒铁　钒含量的测定　硫酸亚铁铵滴定法和电位滴定法
GB/T 8704. 6—2007	钒铁　硅含量的测定　硫酸脱水重量法
GB/T 8704. 7—2009	钒铁　磷含量的测定　钼蓝分光光度法
GB/T 8704. 8—2009	钒铁　铝含量的测定　铬天青 S 分光光度法和 EDTA 滴定法
GB/T 8704. 9—2009	钒铁　锰含量的测定　高碘酸钾光度法和火焰原子吸收光谱法
GB/T 21933. 1—2008	镍铁　镍含量的测定　丁二酮肟重量法
GB/T 21933. 2—2008	镍铁　硅含量的测定　重量法
GB/T 21933. 3—2008	镍铁　钴含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 21931. 1—2008	镍、镍铁和镍合金　碳含量的测定　高频燃烧红外吸收法
GB/T 21931. 2—2008	镍、镍铁和镍合金　硫含量的测定　高频燃烧红外吸收法
GB/T 21931. 3—2008	镍、镍铁和镍合金　磷含量的测定　磷钒钼黄分光光度法
GB/T 24585—2009	镍铁　磷、锰、铬、铜、钴和硅含量的测定　电感耦合等离子体原子发射光谱法
GB/T 25050—2010	镍铁锭或块　成分分析用样品的采取
GB/T 14849. 1—2007	工业硅化学分析方法　第 1 部分：铁含量的测定　1，10 一二氮杂菲分光光度法
GB/T 14849. 2—2007	工业硅化学分析方法　第 2 部分：铝含量的测定　铬天青-S 分光光度法
GB/T 14849. 3—2007	工业硅化学分析方法　第 3 部分：钙含量的测定
GB/T 14849. 4—2014	工业硅化学分析方法　第 4 部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法测定元素含量
GB/T 14849. 5—2014	工业硅化学分析方法　第 5 部分：元素含量的测定　X 射线荧光光谱法
GB/T 13748. 1—2013	镁及镁合金化学分析方法　第 1 部分：铝含量的测定
GB/T 13748. 2—2005	镁及镁合金化学分析方法　锡含量的测定　邻苯二酚紫分光光度法
GB/T 13748. 3—2005	镁及镁合金化学分析方法　锂含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 13748. 4—2013	镁及镁合金化学分析方法　第 4 部分：锰含量的测定　高碘酸盐分光光度法
GB/T 13748. 5—2005	镁及镁合金化学分析方法　钇含量的测定　电感耦合等离子体原子发射光谱法

（续）

标　准　号	标准名称
GB/T 13748. 6—2005	镁及镁合金化学分析方法　银含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 13748. 7—2013	镁及镁合金化学分析方法　第 7 部分：锆含量的测定
GB/T 13748. 8—2013	镁及镁合金化学分析方法　第 8 部分：稀土含量的测定　重量法
GB/T 13748. 9—2013	镁及镁合金化学分析方法　第 9 部分：铁含量测定　邻二氮杂菲分光光度法
GB/T 13748. 10—2013	镁及镁合金化学分析方法　第 10 部分：硅含量的测定　钼蓝分光光度法
GB/T 13748. 11—2005	镁及镁合金化学分析方法　铍含量的测定　依莱铬氰蓝 R 分光光度法
GB/T 13748. 12—2013	镁及镁合金化学分析方法　第 12 部分：铜含量的测定
GB/T 13748. 13—2005	镁及镁合金化学分析方法　铅含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 13748. 14—2013	镁及镁合金化学分析方法　第 14 部分：镍含量的测定　丁二酮肟分光光度法
GB/T 13748. 15—2013	镁及镁合金化学分析方法　第 15 部分：锌含量的测定
GB/T 13748. 16—2005	镁及镁合金化学分析方法　钙含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 13748. 17—2005	镁及镁合金化学分析方法　钾含量和钠含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 13748. 18—2005	镁及镁合金化学分析方法　氯含量的测定　氯化银浊度法
GB/T 13748. 19—2005	镁及镁合金化学分析方法　钛含量的测定　二安替比啉甲烷分光光度法
GB/T 13748. 20—2009	镁及镁合金化学分析方法　第 20 部分：ICP- AES 测定元素含量
GB/T 13748. 21—2009	镁及镁合金化学分析方法　第 21 部分：光电直读原子发射光谱分析方法测定元素含量
GB/T 13748. 22—2013	镁及镁合金化学分析方法　第 22 部分：钍含量测定
GB/T 20975. 1—2007	铝及铝合金化学分析方法　第 1 部分：汞含量的测定　冷原子吸收光谱法
GB/T 20975. 2—2007	铝及铝合金化学分析方法　第 2 部分：砷含量的测定　钼蓝分光光度法
GB/T 20975. 3—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 3 部分：铜含量的测定
GB/T 20975. 4—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 4 部分：铁含量的测定　邻二氮杂菲分光光度法
GB/T 20975. 5—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 5 部分：硅含量的测定
GB/T 20975. 6—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 6 部分：镉含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 20975. 7—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 7 部分：锰含量的测定　高碘酸钾分光光度法
GB/T 20975. 8—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 8 部分：锌含量的测定
GB/T 20975. 9—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 9 部分：锂含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 20975. 10—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 10 部分：锡含量的测定
GB/T 20975. 11—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 11 部分：铅含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 20975. 12—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 12 部分：钛含量的测定
GB/T 20975. 13—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 13 部分：钒含量的测定　苯甲酰苯胺分光光度法
GB/T 20975. 14—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 14 部分：镍含量的测定

（续）

标　准　号	标 准 名 称
GB/T 20975.15—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 15 部分：硼含量的测定
GB/T 20975.16—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 16 部分：镁含量的测定
GB/T 20975.17—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 17 部分：锶含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 20975.18—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 18 部分：铬含量的测定
GB/T 20975.19—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 19 部分：锆含量的测定
GB/T 20975.20—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 20 部分：镓含量的测定　丁基罗丹明 B 分光光度法
GB/T 20975.21—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 21 部分：钙含量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 20975.22—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 22 部分：铍含量的测定　依莱铬氰兰 R 分光光度法
GB/T 20975.23—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 23 部分：锑含量的测定　碘化钾分光光度法
GB/T 20975.24—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 24 部分：稀土总含量的测定
GB/T 20975.25—2008	铝及铝合金化学分析方法　第 25 部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法
GB/T 20975.26—2013	铝及铝合金化学分析方法　第 26 部分：碳含量的测定　红外吸收法
GB/T 7999—2015	铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法
GB/T 5121.1—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 1 部分：铜含量的测定
GB/T 5121.2—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 2 部分：磷含量的测定
GB/T 5121.3—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 3 部分：铅含量的测定
GB/T 5121.4—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 4 部分：碳、硫含量的测定
GB/T 5121.5—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 5 部分：镍含量的测定
GB/T 5121.6—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 6 部分：铋含量的测定
GB/T 5121.7—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 7 部分：砷含量的测定
GB/T 5121.8—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 8 部分：氧含量的测定
GB/T 5121.9—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 9 部分：铁含量的测定
GB/T 5121.10—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 10 部分：锡含量的测定
GB/T 5121.11—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 11 部分：锌含量的测定
GB/T 5121.12—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 12 部分：锑含量的测定
GB/T 5121.13—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 13 部分：铝含量的测定
GB/T 5121.14—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 14 部分：锰含量的测定
GB/T 5121.15—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 15 部分：钴含量的测定
GB/T 5121.16—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 16 部分：铬含量的测定
GB/T 5121.17—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 17 部分：铍含量的测定
GB/T 5121.18—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 18 部分：镁含量的测定

（续）

标　准　号	标 准 名 称
GB/T 5121. 19—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 19 部分：银含量的测定
GB/T 5121. 20—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 20 部分：锆含量的测定
GB/T 5121. 21—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 21 部分：钛含量的测定
GB/T 5121. 22—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 22 部分：镉含量的测定
GB/T 5121. 23—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 23 部分：硅含量的测定
GB/T 5121. 24—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 24 部分：硒、碲含量的测定
GB/T 5121. 25—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 25 部分：硼含量的测定
GB/T 5121. 26—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 26 部分：汞含量的测定
GB/T 5121. 27—2008	铜及铜合金化学分析方法　第 27 部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法
GB/T 5121. 28—2010	铜及铜合金化学分析方法　第 28 部分：铬、铁、锰、钴、镍、锌、砷、硒、银、镉、锡、锑、碲、铅、铋量的测定　电感耦合等离子体质谱法
GB/T 12689. 1—2010	锌及锌合金化学分析方法　第 1 部分：铝量的测定　铬天青 S-聚乙二醇辛基苯基醚-溴化十六烷基吡啶分光光度法、CAS 分光光度法和 EDTA 滴定法
GB/T 12689. 2—2004	锌及锌合金化学分析方法　砷量的测定　原子荧光光谱法
GB/T 12689. 3—2004	锌及锌合金化学分析方法　镉量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 12689. 4—2004	锌及锌合金化学分析方法　铜量的测定　二乙基二硫代氨基甲酸铅分光光度法、火焰原子吸收光谱法和电解法
GB/T 12689. 5—2004	锌及锌合金化学分析方法　铁量的测定　磺基水杨酸分光光度法和火焰原子吸收光谱法
GB/T 12689. 6—2004	锌及锌合金化学分析方法　铅量的测定　示波极谱法
GB/T 12689. 7—2010	锌及锌合金化学分析方法　第 7 部分：镁量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 12689. 8—2004	锌及锌合金化学分析方法　硅量的测定　钼蓝分光光度法
GB/T 12689. 9—2004	锌及锌合金化学分析方法　锑量的测定　原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法
GB/T 12689. 10—2004	锌及锌合金化学分析方法　锡量的测定　苯芴酮-溴化十六烷基三甲胺分光光度法
GB/T 12689. 11—2004	锌及锌合金化学分析方法　镧、铈合量的测定　三溴偶氮胂分光光度法
GB/T 12689. 12—2004	锌及锌合金化学分析方法　铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、锑、镁、镧、铈量的测定　电感耦合等离子体-发射光谱法
GB/T 4103. 1—2012	铅及铅合金化学分析方法　第 1 部分：锡量的测定
GB/T 4103. 2—2012	铅及铅合金化学分析方法　第 2 部分：锑量的测定
GB/T 4103. 3—2012	铅及铅合金化学分析方法　第 3 部分：铜量的测定
GB/T 4103. 4—2012	铅及铅合金化学分析方法　第 4 部分：铁量的测定

（续）

标　准　号	标准名称
GB/T 4103. 5—2012	铅及铅合金化学分析方法　第5部分：铋量的测定
GB/T 4103. 6—2012	铅及铅合金化学分析方法　第6部分：砷量的测定
GB/T 4103. 7—2012	铅及铅合金化学分析方法　第7部分：硒量的测定
GB/T 4103. 8—2012	铅及铅合金化学分析方法　第8部分：碲量的测定
GB/T 4103. 9—2012	铅及铅合金化学分析方法　第9部分：钙量的测定
GB/T 4103. 10—2012	铅及铅合金化学分析方法　第10部分：银量的测定
GB/T 4103. 11—2012	铅及铅合金化学分析方法　第11部分：锌量的测定
GB/T 4103. 12—2012	铅及铅合金化学分析方法　第12部分：铊量的测定
GB/T 4103. 13—2012	铅及铅合金化学分析方法　第13部分：铝量的测定
GB/T 4103. 14—2009	铅及铅合金化学分析方法　第14部分：镉量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 4103. 15—2009	铅及铅合金化学分析方法　第15部分：镍量的测定　火焰原子吸收光谱法
GB/T 4103. 16—2009	铅及铅合金化学分析方法　第16部分：铜、银、铋、砷、锑、锡、锌量的测定　光电直读发射光谱法
GB/T 4698. 1—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　铜试剂分光光度法测定铜量
GB/T 4698. 2—2011	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　铁量的测定
GB/T 4698. 3—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　钼蓝分光光度法测定硅量
GB/T 4698. 4—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　高碘酸盐分光光度法测定锰量
GB/T 4698. 5—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　硫氰酸盐分光光度法测定钼量
GB/T 4698. 6—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　次甲基蓝萃取分光光度法测定硼量
GB/T 4698. 7—2011	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　氧量、氮量的测定
GB/T 4698. 8—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　碱分离-EDTA络合滴定法测定铝量
GB/T 4698. 9—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　碘酸钾滴定法测定锡量
GB/T 4698. 10—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　硫酸亚铁铵滴定法测定铬量（含钒）
GB/T 4698. 11—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　硫酸亚铁铵滴定法测定铬量（不含钒）
GB/T 4698. 12—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　硫酸亚铁铵滴定法测定钒量
GB/T 4698. 13—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　EDTA络合滴定法测定锆量
GB/T 4698. 14—2011	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　碳量的测定
GB/T 4698. 15—2011	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　氢量的测定
GB/T 4698. 17—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　火焰原子吸收光谱法测定镁量
GB/T 4698. 18—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　火焰原子吸收光谱法测定锡量
GB/T 4698. 19—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　硫氰酸盐示差分光光度法测定钼量
GB/T 4698. 20—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　高碘酸钾分光光度法测定锰量

（续）

标　准　号	标 准 名 称
GB/T 4698.21—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　发射光谱法测定锰、铬、镍、铝、钼、锡、钒、钇、铜、锆量
GB/T 4698.22—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　5-Br-PADAP 分光光度法测定铌量
GB/T 4698.23—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　氯化亚锡-碘化钾分光光度法测定钯量
GB/T 4698.24—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　丁二酮肟分光光度法测定镍量
GB/T 4698.25—1996	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法　硫化银分光光度法测定氯量

附录 B　指　示　剂

一、酸碱指示剂

指　示　剂	变色 pH 值范围	颜 色 变 化	配　　制
甲基绿	0.1~2.0	黄~绿-浅蓝	0.05% 水溶液
甲基紫	0.13~0.5 1.0~1.5 2.0~3.0	黄~绿 绿~蓝 蓝~紫	0.1% 水溶液
百里酚蓝	1.2~2.8 8.0~9.6	红~黄 黄~蓝	0.1% 乙醇溶液（1+3）
甲基黄	2.9~4.0	红~黄	0.1% 的 90% 乙醇溶液
溴酚蓝	3.6~4.6	黄~蓝紫	0.1% 的 20% 乙醇溶液
四溴酚蓝	3.0~4.6	黄~蓝	0.1% 水溶液（钠盐）
刚果红	3.0~5.2	紫蓝~红	0.1% 水溶液
甲基橙	3.1~4.4	红~橙	0.1% 水溶液
茜素磺酸钠	3.7~5.2	黄~紫	0.1% 水溶液
溴甲酚绿	4.0~5.6	黄~蓝	0.1% 的 20% 乙醇溶液
甲基红	4.4~6.2	红~黄	0.2% 的 90% 乙醇溶液 0.1% 水溶液（钠盐）
溴甲酚紫	5.2~6.8	黄~紫红	0.1% 水溶液（钠盐）
溴酚红	5.2~7.0	黄~红	0.1% 的 20% 乙醇溶液或 0.1% 水溶液（钠盐）
石蕊素	5.0~8.0	红~蓝	0.5% 水溶液
溴百里酚蓝	6.2~7.6	黄~蓝	0.1% 的 20% 乙醇溶液
酚红	6.4~8.0	黄~红	0.1% 的 20% 乙醇溶液
中性红	6.8~8.0	红~黄	0.1% 的 60% 乙醇溶液
甲酚红	7.2~8.8	黄~紫红	0.1% 的 50% 乙醇溶液

（续）

指 示 剂	变色 pH 值范围	颜 色 变 化	配 制
酚酞	8.0～10.0	无色～红	0.1%的70%乙醇溶液
百里酚酞	9.4～10.6	无色～蓝	0.1%的90%乙醇溶液
尼尔蓝	10.1～11.1	蓝～红	0.1%水溶液
茜素黄 GG	10.1～12.1	亮黄～暗橙	0.1%水溶液
达旦黄	12.0～13.0	黄～红	0.1%水溶液

二、混合酸碱指示剂

指示剂溶液	组 成 比	变色 pH 值	酸色	碱色	附 注
甲基黄 0.1% 次甲基蓝 0.1%	1+1	3.25	蓝紫	绿	pH=3.4 绿 pH=3.2 蓝紫
溴甲酚绿钠 0.1% 甲基橙 0.02%	1+1	4.3	橙	蓝绿	pH=3.5 黄 pH=4.05 绿黄 pH=4.3 浅绿
溴甲酚绿 0.1% 甲基红 0.2%	3+1	5.1	酒红	绿	—
甲基红 0.2% 次甲基蓝 0.1%	1+1	5.4	红紫	绿	pH=5.2 红紫 pH=5.4 暗蓝 pH=5.6 暗绿
溴甲酚紫钠 0.1% 溴百里酚蓝钠 0.1%	1+1	6.7	黄	紫蓝	pH=6.2 黄 pH=6.6 紫 pH=6.8 蓝紫
溴百里酚蓝钠 0.1% 石蕊素 0.1%	1+1	6.9	紫	蓝	—
中性红 0.1% 次甲基蓝 0.1%	1+1	7.0	蓝紫	绿	pH=7.0 紫蓝
中性红 0.1% 溴百里酚蓝 0.1%	1+1	7.2	玫瑰	绿	pH=7.4 暗绿 pH=7.2 浅红 pH=7.0 玫瑰
甲酚红钠 0.1% 百里酚蓝钠 0.1%	1+1	8.3	黄	紫	pH=8.2 玫瑰 pH=8.4 紫
酚酞 0.1% 甲基绿 0.1%	1+2	8.9	绿	紫	pH=8.8 淡蓝 pH=9.0 紫
百里酚蓝 0.1% 酚酞 0.1%	1+3	9.0	黄	紫	—
酚酞 0.1% 百里酚酞 0.1%	1+1	9.9	无色	紫	pH=9.6 玫瑰 pH=10 紫
酚酞 0.1% 尼尔蓝 0.2%	1+2	10.0	蓝	红	pH=10 紫

附录 C　微溶化合物的溶度积（18～25℃，$I=0$）

微溶化合物	K_{sp}	pK_{sp}	微溶化合物	K_{sp}	pK_{sp}
AgAc	2×10^{-3}	2.7	$CaSO_4$	9.1×10^{-6}	5.04
Ag_3AsO_4	1×10^{-22}	22.0	$CaWO_4$	8.7×10^{-9}	8.06
AgBr	5.0×10^{-13}	12.30	$CdCO_3$	5.2×10^{-12}	11.28
Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}	11.09	$Cd_2[Fe(CN)_6]$	3.2×10^{-17}	16.49
AgCl	1.8×10^{-10}	9.75	$Cd(OH)_2$（新析出）	2.5×10^{-14}	13.60
Ag_2CrO_4	2.0×10^{-12}	11.71	$CdC_2O_4\cdot3H_2O$	9.1×10^{-8}	7.04
AgCN	1.2×10^{-16}	15.92	CdS	8×10^{-27}	26.1
AgOH	2.0×10^{-8}	7.71	$CoCO_3$	1.4×10^{-13}	12.84
AgI	9.3×10^{-17}	16.03	$Co_2[Fe(CN)_6]$	1.8×10^{-15}	14.74
$Ag_2C_2O_4$	3.5×10^{-11}	10.46	$Co(OH)_2$（新析出）	2×10^{-15}	14.7
Ag_3PO_4	1.4×10^{-16}	15.84	$Co(OH)_3$	2×10^{-44}	43.7
Ag_3SO_4	1.4×10^{-5}	4.84	$Co[Hg(SCN)_4]$	1.5×10^{-6}	5.82
Ag_2S	2×10^{-49}	48.7	α-CoS	4×10^{-21}	20.4
AgSCN	1.0×10^{-12}	12.00	β-CoS	2×10^{-25}	24.7
$Al(OH)_3$（无定形）	1.3×10^{-33}	32.9	$Co_3(PO_4)_2$	2×10^{-35}	34.7
$As_2S_3$①	2.1×10^{-22}	21.68	$Cr(OH)_3$	6×10^{-31}	30.2
$BaCO_3$	5.1×10^{-9}	8.29	CuBr	5.2×10^{-9}	8.28
$BaCrO_4$	1.2×10^{-10}	9.93	CuCl	1.2×10^{-6}	5.92
BaF_2	1×10^{-6}	6.0	CuCN	3.2×10^{-20}	19.49
$BaC_2O_4\cdot H_2O$	2.3×10^{-8}	7.64	CuI	1.1×10^{-12}	11.96
$BaSO_4$	1.1×10^{-10}	9.96	CuOH	1×10^{-14}	14.0
$Bi(OH)_3$	4×10^{-31}	30.4	Cu_2S	2×10^{-48}	47.7
BiOOH②	4×10^{-10}	9.4	CuSCU	4.8×10^{-15}	14.32
BiI_3	8.1×10^{-19}	18.09	$CuSO_3$	1.4×10^{-10}	9.86
BiOCl	1.8×10^{-31}	30.75	$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}	19.66
$BiPO_4$	1.3×10^{-23}	22.89	CuS	6×10^{-36}	35.2
Bi_2S_3	1×10^{-97}	97.0	$FeCO_3$	3.2×10^{-11}	10.50
$CaCO_3$	2.9×10^{-9}	8.54	$Fe(OH)_2$	8×10^{-16}	15.1
CaF_2	2.7×10^{-11}	10.57	FeS	6×10^{-18}	17.2
$CaC_2O_4\cdot H_2O$	2.0×10^{-9}	8.70	$Fe(OH)_3$	4×10^{-38}	37.4
$Ca_3(PO_4)_2$	2.0×10^{-29}	28.70	$FePO_4$	1.3×10^{-22}	21.89

（续）

微溶化合物	K_{sp}	pK_{sp}	微溶化合物	K_{sp}	pK_{sp}
$Hg_2Br_2$③	5.8×10^{-23}	22.24	PbF_2	2.7×10^{-8}	7.57
Hg_2CO_3	8.9×10^{-17}	16.05	$Pb(OH)_2$	1.2×10^{-15}	14.93
Hg_2Cl_2	1.3×10^{-18}	17.88	PbI_2	7.1×10^{-9}	8.15
$Hg_2(OH)_2$	2×10^{-24}	23.7	$PbMoO_4$	1×10^{-13}	13.0
Hg_2I_2	4.5×10^{-29}	28.35	$Pb_3(PO_4)_2$	8.0×10^{-43}	42.10
Hg_2SO_4	7.4×10^{-7}	6.13	$PbSO_4$	1.6×10^{-8}	7.79
Hg_2S	1×10^{-47}	47.0	PbS	8×10^{-28}	27.9
$Hg(OH)_2$	3.0×10^{-26}	25.52	$Pb(OH)_4$	3×10^{-66}	65.5
HgS(红色)	4×10^{-53}	52.4	$Sb(OH)_3$	4×10^{-42}	41.4
HgS(黑色)	2×10^{-52}	51.7	Sb_2S_3	2×10^{-93}	92.8
$MgNH_4PO_4$	2×10^{-13}	12.7	$Sn(OH)_2$	1.4×10^{-28}	27.85
$MgCO_3$	3.5×10^{-8}	7.46	SnS	1×10^{-25}	25.0
MgF_2	6.4×10^{-9}	8.19	$Sn(OH)_4$	1×10^{-56}	56.0
$Mg(OH)_2$	1.8×10^{-11}	10.74	SnS_2	2×10^{-27}	26.7
$MnCO_3$	1.8×10^{-11}	10.74	$SrCO_3$	1.1×10^{-10}	9.96
$Mn(OH)_2$	1.9×10^{-13}	12.72	$SrCrO_4$	2.2×10^{-5}	4.65
MnS(无定形)	2×10^{-10}	9.7	SrF_2	2.4×10^{-9}	8.61
MnS(晶形)	2×10^{-13}	12.7	$SrC_2O_4\cdot H_2O$	1.6×10^{-7}	6.80
$NiCO_3$	6.6×10^{-9}	8.18	$Sr_3(PO_4)_2$	4.1×10^{-28}	27.39
$Ni(OH)_2$(新析出)	2×10^{-15}	14.7	$SrSO_4$	3.2×10^{-7}	6.49
$Ni_3(PO_4)_2$	5×10^{-31}	30.3	$Ti(OH)_3$	1×10^{-40}	40.0
α-NiS	3×10^{-19}	18.5	$TiO(OH)_2$④	1×10^{-29}	29.0
β-NiS	1×10^{-24}	24.0	$ZnCO_3$	1.4×10^{-11}	10.84
γ-NiS	2×10^{-26}	25.7	$Zn_2[Fe(CN)_6]$	4.1×10^{-16}	15.39
$PbCO_3$	7.4×10^{-14}	13.13	$Zn(OH)_2$	1.2×10^{-17}	16.92
$PbCl_2$	1.6×10^{-5}	4.79	$Zn_3(PO_4)_2$	9.1×10^{-33}	32.04
PbClF	2.4×10^{-9}	8.62	ZnS	2×10^{-22}	21.7
$PbCrO_4$	2.8×10^{-13}	12.55			

① 为反应 $As_2S_3+4H_2O \rightleftharpoons 2HAsO_2+3H_2S$ 的平衡常数。

② $K_{sp}=[BiO^+][OH^-]$。

③ $(Hg_2)_mX_n$：$K_{sp}=[Hg_2^{2+}]^m[X^{-2m/n}]^n$。

④ $TiO(OH)_2$：$K_{sp}=[TiO^{2+}][OH^-]^2$。

附录 D　元素的相对原子质量和常见化合物的相对分子质量

一、元素的相对原子质量

元素	符号	相对原子质量	元素	符号	相对原子质量	元素	符号	相对原子质量
银	Ag	107.87	铪	Hf	178.49	铷	Rb	85.468
铝	Al	26.982	汞	Hg	200.59	铼	Re	186.21
氩	Ar	39.948	钬	Ho	164.93	铑	Rh	102.91
砷	As	74.922	碘	I	126.90	钌	Ru	101.07
金	Au	196.97	铟	In	114.82	硫	S	32.066
硼	B	10.811	铱	Ir	192.22	锑	Sb	121.76
钡	Ba	137.33	钾	K	39.098	钪	Sc	44.956
铍	Be	9.0122	氪	Kr	83.80	硒	Se	78.96
铋	Bi	208.98	镧	La	138.91	硅	Si	28.086
溴	Br	79.904	锂	Li	6.941	钐	Sm	150.36
碳	C	12.011	镥	Lu	174.97	锡	Sn	118.71
钙	Ca	40.078	镁	Mg	24.305	锶	Sr	87.62
镉	Cd	112.41	锰	Mn	54.938	钽	Ta	180.95
铈	Ce	140.12	钼	Mo	95.94	铽	Tb	158.9
氯	Cl	35.453	氮	N	14.007	碲	Te	127.60
钴	Co	58.933	钠	Na	22.990	钍	Th	232.04
铬	Cr	51.996	铌	Nb	92.906	钛	Ti	47.867
铯	Cs	132.91	钕	Nd	144.24	铊	Tl	204.38
铜	Cu	63.546	氖	Ne	20.180	铥	Tm	168.93
镝	Dy	162.50	镍	Ni	58.693	铀	U	238.03
铒	Er	167.26	镎	Np	237.05	钒	V	50.942
铕	Eu	151.96	氧	O	15.999	钨	W	183.84
氟	F	18.998	锇	Os	190.23	氙	Xe	131.29
铁	Fe	55.845	磷	P	30.974	钇	Y	88.906
镓	Ga	69.723	铅	Pb	207.2	镱	Yb	173.04
钆	Gd	157.25	钯	Pd	106.42	锌	Zn	65.39
锗	Ge	72.61	镨	Pr	140.91	锆	Zr	91.224
氢	H	1.0079	铂	Pt	195.08			
氦	He	4.0026	镭	Ra	226.03			

二、常见化合物的相对分子质量

化合物	相对分子质量	化合物	相对分子质量	化合物	相对分子质量
Ag_3AsO_4	462.52	CaC_2O_4	128.10	CuI	190.45
$AgBr$	187.77	$CaCl_2$	110.99	$Cu(NO_3)_2$	187.56
$AgCl$	143.32	$CaCl_2\cdot 6H_2O$	219.08	$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$	241.60
$AgCN$	133.89	$Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$	236.15	CuO	79.545
$AgSCN$	165.95	$Ca(OH)_2$	74.09	Cu_2O	143.09
Ag_2CrO_4	331.73	$Ca_3(PO_4)_2$	310.18	CuS	95.61
AgI	234.77	$CaSO_4$	136.14	$CuSO_4$	159.60
$AgNO_3$	169.87	$CdCO_3$	172.42	$CuSO_4\cdot 5H_2O$	249.68
$AlCl_3$	133.34	$CdCl_2$	183.32	$FeCl_2$	126.75
$AlCl_{13}\cdot 6H_2O$	241.43	CdS	144.47	$FeCl_2\cdot 4H_2O$	198.81
$Al(NO_3)_3$	213.00	$Ce(SO_4)_2$	332.24	$FeCl_3$	162.21
$Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$	375.13	$Ce(SO_4)_2\cdot 4H_2O$	404.30	$FeCl_3\cdot 6H_2O$	270.30
Al_2O_3	101.96	CH_3COOH	60.052	$FeNH_4(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	482.18
$Al(OH)_3$	78.00	CH_3COONH_4	77.083	$Fe(NO_3)_3$	241.86
$Al_2(SO_4)_3$	342.14	CH_3COONa	82.034	$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$	404.00
$Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$	666.41	$CH_3COONa\cdot 3H_2O$	136.08	FeO	71.846
As_2O_3	197.84	$CoCl_2$	129.84	Fe_2O_3	159.69
As_2O_5	229.84	$CoCl_2\cdot 6H_2O$	237.93	Fe_3O_4	231.54
As_2S_3	246.02	$Co(NO_3)_2$	132.94	$Fe(OH)_3$	106.87
$BaCO_3$	197.34	$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	241.03	FeS	87.91
BaC_2O_4	225.35	CoS	90.99	Fe_2S_3	207.87
$BaCl_2$	208.24	$CoSO_4$	154.99	$FeSO_4$	151.90
$BaCl_2\cdot 2H_2O$	244.27	$CoSO_4\cdot 7H_2O$	281.10	$FeSO_4\cdot 7H_2O$	278.01
$BaCrO_4$	253.32	$Co(NH_2)_2$	60.06	$FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$	392.13
BaO	153.33	$CrCl_3$	158.35		
$Ba(OH)_2$	171.34	$CrCl_3\cdot 6H_2O$	266.45	H_3AsO_3	125.94
$BaSO_4$	233.39	$Cr(NO_3)_3$	238.01	H_3AsO_4	141.94
$BiCl_3$	315.34	Cr_2O_3	151.99	H_3BO_3	61.83
$BiOCl$	260.43	$CuCl$	98.999	HBr	80.912
CO_2	44.01	$CuCl_2$	134.45	HCN	27.026
CaO	56.08	$CuCl_2\cdot 2H_2O$	170.48	$HCOOH$	46.026
$CaCO_3$	100.09	$CuSCN$	121.62	H_2CO_3	62.025

（续）

化　合　物	相对分子质量	化　合　物	相对分子质量	化　合　物	相对分子质量
$H_2C_2O_4$	90.035	KSCN	97.18	$MnCO_3$	114.95
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126.07	K_2CO_3	138.21	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	197.91
HCl	36.461	K_2CrO_4	194.19	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	287.04
HF	20.006	$K_2Cr_2O_7$	294.18	MnO	70.937
HI	127.91	$K_3Fe(CN)_6$	329.25	MnO_2	86.937
HIO_3	175.91	$K_4Fe(CN)_6$	368.35	MnS	87.00
HNO_3	63.013	$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	503.24	$MnSO_4$	151.00
HNO_2	47.013	$KHC_2O_4 \cdot H_2O$	146.14	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	223.06
H_2O	18.015	$KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	254.19	NO	30.006
H_2O_2	34.015			NO_2	46.006
H_3PO_4	97.995	$KHC_4H_4O_6$	188.18	NH_3	17.03
H_2S	34.08	$KHSO_4$	136.16	NH_3Cl	53.491
H_2SO_3	82.07	KI	166.00	$(NH_4)_2CO_3$	96.086
H_2SO_4	98.07	KIO_3	214.00	$(NH_4)_2C_2O_4$	124.10
$Hg(CN)_2$	252.63	$KIO_3 \cdot HIO_3$	389.91	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	142.11
$HgCl_2$	271.50	$KMnO_4$	158.03	NH_4SCN	76.12
Hg_2Cl_2	472.09	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	282.22	NH_4HCO_3	79.055
HgI_2	454.40	KNO_3	101.10	$(NH_4)_2MoO_4$	196.01
$Hg_2(NO_3)_2$	525.19	KNO_2	85.104	NH_4NO_3	80.043
$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	561.22	K_2O	94.196	$(NH_4)_2HPO_4$	132.06
$Hg(NO_3)_2$	324.60	KOH	56.106	$(NH_4)_2S$	68.14
HgO	216.59	K_2SO_4	174.25	$(NH_4)_2SO_4$	132.13
HgS	232.65	$MgCO_3$	84.314	NH_4VO_3	116.98
$HgSO_4$	296.65	$MgCl_2$	95.211	Na_3AsO_3	191.89
Hg_2SO_4	497.24	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203.30	$Na_2B_4O_7$	201.22
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	474.38	MgC_2O_4	112.33	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381.37
KBr	119.00	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256.41	$NaBiO_3$	279.97
$KBrO_3$	167.00	$MgNH_4PO_4$	137.32	NaCN	49.007
KCl	74.551	MgO	40.304	NaSCN	81.07
$KClO_3$	122.55	$Mg(OH)_2$	58.32	Na_2CO_3	105.99
$KClO_4$	138.55	$Mg_2P_2O_7$	222.55	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	286.14
KCN	65.116	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	246.47	$Na_2C_2O_4$	134.00

（续）

化　合　物	相对分子质量	化　合　物	相对分子质量	化　合　物	相对分子质量
NaCl	58.443	$PbCO_3$	267.20	$SnCl_4$	260.52
NaClO	74.442	PbC_2O_4	295.22	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	350.596
$NaHCO_3$	84.007	$PbCl_2$	278.10	SnO_2	150.71
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	358.14	$PbCrO_4$	323.20	SnS	150.776
$Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$	372.24	$Pb(CH_3COO)_2$	325.30	$SrCO_3$	147.63
$NaNO_2$	68.995	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	379.30	SrC_2O_4	175.64
$NaNO_3$	84.995	PbI_2	461.00	$SrCrO_4$	203.61
Na_2O	61.979	$Pb(NO_3)_2$	331.20	$Sr(NO_3)_2$	211.63
Na_2O_2	77.978	PbO	223.20	$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	283.69
NaOH	39.997	PbO_2	239.20	$SrSO_4$	183.68
Na_3PO_4	163.94	$Pb_3(PO_4)_2$	811.54	$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	424.15
Na_2S	78.04	PbS	239.30		
$Na_2S \cdot 9H_2O$	240.18	$PbSO_4$	303.30	$ZnCO_3$	125.39
Na_2SO_3	126.04	SO_3	80.06	ZnC_2O_4	153.40
Na_2SO_4	142.04	SO_2	64.06	$ZnCl_2$	136.29
$Na_2S_2O_3$	158.10	$SbCl_3$	228.11	$Zn(CH_3COO)_2$	183.47
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248.17	$SbCl_5$	299.02	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	219.50
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237.69	Sb_2O_3	291.50	$Zn(NO_3)_2$	189.39
NiO	74.69	Sb_3S_3	339.68	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.48
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.79	SiF_4	104.08	ZnO	81.38
NiS	90.75	SiO_2	60.084	ZnS	97.44
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280.85	$SnCl_2$	189.62	$ZnSO_4$	161.44
P_2O_5	141.94	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	225.65	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287.54

附录 E　络合物的稳定常数（18～25℃）

金属离子		*I*/(mol/L)	*n*	$\lg \beta_n$
氨络合物	Ag^+	0.5	1，2	3.24，7.05
	Cd^{2+}	2	1，…，6	2.65，4.75，6.19，7.12，6.80，5.14
	Co^{2+}	2	1，…，6	2.11，3.74，4.79，5.55，5.73，5.11

（续）

金属离子		$I/(mol/L)$	n	$\lg \beta_n$
氨络合物	Co^{3+}	2	1，…，6	6.7，14.0，20.1，25.7，30.8，35.2
	Cu^{+}	2	1，2	5.93，10.86
	Cu^{2+}	2	1，…，5	4.31，7.98，11.02，13.32，12.86
	Ni^{2+}	2	1，…，6	2.80，5.04，6.77，7.96，8.71，8.74
	Zn^{2+}	2	1，…，4	2.37，4.81，7.31，9.46
溴络合物	Ag^{+}	0	1，…，4	4.38，7.33，8.00，8.73
	Bi^{3+}	2.3	1，…，6	4.30，5.55，5.89，7.82，—，9.70
	Cd^{2+}	3	1，…，4	1.75，2.34，3.32，3.70
	Cu^{+}	0	2	5.89
	Hg^{2+}	0.5	1，…，4	9.05，17.32，19.74，21.00
氯络合物	Ag^{+}	0	1，…，4	3.04，5.04，5.04，5.30
	Hg^{2+}	0.5	1，…，4	6.74，13.22，14.07，15.07
	Sn^{2+}	0	1，…，4	1.51，2.24，2.03，1.48
	Sb^{3+}	4	1，…，6	2.26，3.49，4.18，4.72，4.72，4.11
氰络合物	Ag^{+}	0	1，…，4	—，21.1，21.7，20.6
	Cd^{2+}	3	1，…，4	5.48，10.60，15.23，18.78
	Co^{2+}		6	19.09
	Cu^{+}	0	1，…，4	—，24.0，28.59，30.3
	Fe^{2+}	0	6	35
	Fe^{3+}	0	6	42
	Hg^{2+}	0	4	41.4
	Ni^{2+}	0.1	4	31.3
	Zn^{2+}	0.1	4	16.7
氟络合物	Al^{3+}	0.5	1，…，6	6.13，11.15，15.00，17.75，19.37，19.84
	Fe^{3+}	0.5	1，…，6	5.28，9.30，12.06，—，15.77，—
	Th^{4+}	0.5	1，…，3	7.65，13.46，17.97
	TiO_2^{2+}	3	1，…，4	5.4，9.8，13.7，18.0
	ZrO_2^{2+}	2	1，…，3	8.80，16.12，21.94
碘络合物	Ag^{+}	0	1，…，3	6.58，11.74，13.68
	Bi^{3+}	2	1，…，6	3.63，—，—，14.95，16.80，18.80
	Cd^{2+}	0	1，…，4	2.10，3.43，4.49，5.41
	Pb^{2+}	0	1，…，4	2.00，3.15，3.92，4.47
	Hg^{2+}	0.5	1，…，4	12.87，23.82，27.60，29.83

（续）

金属离子		I/(mol/L)	n	lg β_n
磷酸络合物	Ca^{2+}	0.2	CaHL	1.7
	Mg^{2+}	0.2	MgHL	1.9
	Mn^{2+}	0.2	MnHL	2.6
	Fe^{3+}	0.66	FeL	9.35
硫氰酸络合物	Ag^{+}	2.2	1，…，4	—，7.57，9.08，10.08
	Au^{+}	0	1，…，4	—，23，—，42
	Co^{2+}	1	1	1.0
	Cu^{+}	5	1，…，4	—，11.00，10.90，10.48
	Fe^{3+}	0.5	1，2	2.95，3.36
	Hg^{2+}	1	1，…，4	—，17.47，—，21.23
硫代硫酸络合物	Ag^{+}	0	1，…，3	8.82，13.46，14.15
	Cu^{+}	0.8	1，2，3	10.35，12.27，13.71
	Hg^{2+}	0	1，…，4	—，29.86，32.26，33.61
	Pb^{2+}	0	1，3	5.1，6.4
乙酰丙酮络合物	Al^{3+}	0	1，2，3	8.60，15.5，21.30
	Cu^{2+}	0	1，2	8.27，16.34
	Fe^{2+}	0	1，2	5.07，8.67
	Fe^{3+}	0	1，2，3	11.4，22.1，26.7
	Ni^{2+}	0	1，2，3	6.06，10.77，13.09
	Zn^{2+}	0	1，2	4.98，8.81
柠檬酸络合物	Ag^{+}	0	Ag_2HL	7.1
	Al^{3+}	0.5	AlHL	7.0
			AlL	20.0
			AlOHL	30.6
	Ca^{2+}	0.5	CaH_3L	10.9
			CaH_2L	8.4
			CaHL	3.5
	Cd^{2+}	0.5	CdH_2L	7.9
	Cd^{2+}	0.5	CdHL	4.0
			CdL	11.3
	Co^{2+}	0.5	CoH_2L	8.9
			CoHL	4.4
			CoL	12.5
	Cu^{2+}	0.5	CuH_3L	12.0

（续）

金属离子		I/(mol/L)	n	lg β_n
柠檬酸络合物	Cu^{2+}	0	CuHL	6.1
		0.5	CuL	18.0
	Fe^{2+}	0.5	FeH_3L	7.3
			FeHL	3.1
			FeL	15.5
	Fe^{3+}	0.5	FeH_2L	12.2
			FeHL	10.9
			FeL	25.0
	Ni^{2+}	0.5	NiH_2L	9.0
			NiHL	4.8
			NiL	14.3
	Pb^{2+}	0.5	PbH_2L	11.2
			PbHL	5.2
			PbL	12.3
	Zn^{2+}	0.5	ZnH_2L	8.7
			ZnHL	4.5
			ZnL	11.4
草酸络合物	Al^{3+}	0	1, 2, 3	7.26, 13.0, 16.3
	Cd^{2+}	0.5	1, 2	2.9, 4.7
	Co^{2+}	0.5	CoHL	5.5
			CoH_2L	10.6
			1, 2, 3	4.79, 6.7, 9.7
	Cu^{2+}	0.5	CuHL	6.25
			1, 2	4.5, 8.9
	Fe^{2+}	0.5~1	1, 2, 3	2.9, 4.52, 5.22
	Fe^{3+}	0	1, 2, 3	9.4, 16.2, 20.2
	Mg^{2+}	0.1	1, 2	2.76, 4.38
	Mn (Ⅲ)	2	1, 2, 3	9.98, 16.57, 19.42
	Ni^{2+}	0.1	1, 2, 3	5.3, 7.64, 8.5
	Th (Ⅳ)	0.1	4	24.5
	TiO^{2+}	2	1, 2	6.6, 9.9
	Zn^{2+}	0.5	ZnH_2L	5.6
			1, 2, 3	4.89, 7.60, 8.15

（续）

金属离子		I/(mol/L)	n	$\lg \beta_n$
磺基水杨酸络合物	Al^{3+}	0.1	1，2，3	13.20，22.83，28.89
	Cd^{2+}	0.25	1，2	16.68，29.08
	Co^{2+}	0.1	1，2	6.13，9.82
	Cr^{3+}	0.1	1	9.56
	Cu^{2+}	0.1	1，2	9.52，16.45
	Fe^{2+}	0.1～0.5	1，2	5.90，9.90
	Fe^{3+}	0.25	1，2，3	14.64，25.18，32.12
	Mn^{2+}	0.1	1，2	5.24，8.24
	Ni^{2+}	0.1	1，2	6.42，10.24
	Zn^{2+}	0.1	1，2	6.05，10.65
酒石酸络合物	Bi^{3+}	0	3	8.30
	Ca^{2+}	0.5	CaHL	4.85
		0	1，2	2.98，9.01
	Cd^{2+}	0.5	1	2.8
	Cu^{2+}	1	1，…，4	3.2，5.11，4.78，6.51
	Fe^{3+}	0	3	7.49
	Mg^{2+}	0.5	MgHL	4.65
			1	1.2
	Pb^{2+}	0	1，2，3	3.78，—，4.7
	Zn^{2+}	0.5	ZnHL	4.5
			1，2	2.4，8.32
乙二胺络合物	Ag^{+}	0.1	1，2	4.70，7.70
	Cd^{2+}	0.5	1，2，3	5.47，10.09，12.09
	Co^{2+}	1	1，2，3	5.91，10.64，13.94
	Co^{3+}	1	1，2，3	18.70，34.90，48.69
	Cu^{+}		2	10.8
	Cu^{2+}	1	1，2，3	10.67，20.00，21.0
	Fe^{2+}	1.4	1，2，3	4.34，7.65，9.70
	Hg^{2+}	0.1	1，2	14.30，23.3
	Mn^{2+}	1	1，2，3	2.73，4.79，5.67
	Ni^{2+}	1	1，2，3	7.52，13.80，18.06
	Zn^{2+}	1	1，2，3	5.77，10.83，14.11

（续）

金属离子		I/(mol/L)	n	$\lg\beta_n$
硫脲络合物	Ag^{+}	0.03	1,2	7.4,13.1
	Bi^{3+}		6	11.9
	Cu^{+}	0.1	3,4	13,15.4
	Hg^{2+}		2,3,4	22.1,24.7,26.8
氢氧基络合物	Al^{3+}	2	4	33.3
			$Al_6(OH)_{15}^{3+}$	163
	Bi^{3+}	3	1	12.4
			$Bi_6(OH)_{12}^{6+}$	168.3
	Cd^{2+}	3	1,…,4	4.3,7.7,10.3,12.0
	Co^{2+}	0.1	1,2,3	5.1,—,10.2
	Cr^{3+}	0.1	1,2	10.2,18.3
	Fe^{2+}	1	1	4.5
	Fe^{3+}	3	1,2	11.0,21.7
			$Fe_2(OH)_2^{4+}$	25.1
	Hg^{2+}	0.5	2	21.7
	Mg^{2+}	0	1	2.6
	Mn^{2+}	0.1	1	3.4
	Ni^{2+}	0.1	1	4.6
	Pb^{2+}	0.3	1,2,3	6.2,10.3,13.3
			$Pb_2(OH)^{3+}$	7.6
	Sn^{2+}	3	1	10.1
	Th^{4+}	1	1	9.7
	Ti^{3+}	0.5	1	11.8
	TiO^{2+}	1	1	13.7
	VO^{2+}	3	1	8.0
	Zn^{2+}	0	1,…,4	4.4,10.1,14.2,15.5

注：1. β_n 为络合物的累积稳定常数，即

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \cdots \times K_n$$

$$\lg\beta_n = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3 + \cdots + \lg K_n$$

例如 Ag^{+} 与 NH_3 的络合物，$\lg\beta_1 = 3.24$，即 $\lg K_1 = 3.24$；$\lg\beta_2 = 7.05$，即 $\lg K_1 = 3.24$，$\lg K_2 = 3.81$。

2. 酸式、碱式络合物及多核氢氧基络合物的化学式标明于“n”栏中。

附录 F　标准电极电势（18～25℃）

半反应	$E^{\ominus}$/V
F_2(气) $+ 2H^+ + 2e = 2HF$	3.06
$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2.07
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2.01
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1.77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2$(固) $+ 2H_2O$	1.695
PbO_2(固) $+ SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = PbSO_4$(固) $+ 2H_2O$	1.685
$HClO_2 + 2H^+ + 2e = HClO + H_2O$	1.64
$HClO + H^+ + e = \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1.63
$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	1.61
$H_5IO_6 + H^+ + 2e = IO_3^- + 3H_2O$	1.60
$HBrO + H^+ + e = \frac{1}{2}Br_2 + H_2O$	1.59
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1.52
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
Au(Ⅲ) $+ 3e = Au$	1.50
$HClO + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$	1.49
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1.47
PbO_2(固) $+ 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455
$HIO + H^+ + e = \frac{1}{2}I_2 + H_2O$	1.45
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e = Cl^- + 3H_2O$	1.45
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$	1.44
Au(Ⅲ) $+ 2e =$ Au(Ⅰ)	1.41
Cl_2(气) $+ 2e = 2Cl^-$	1.3595
$ClO_4^- + 8H^+ + 7e = \frac{1}{2}Cl_2 + 4H_2O$	1.34
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
MnO_2(固) $+ 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
O_2(气) $+ 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1.229
$IO_3^- + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.20

（续）

半　反　应	$E^{\ominus}/V$
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e = ClO_3^- + H_2O$	1.19
Br_2（水）$+ 2e = 2Br^-$	1.087
$NO_2 + H^+ + e = HNO_2$	1.07
$Br_3^- + 2e = 3Br^-$	1.05
$HNO_2 + H^+ + e = NO$（气）$+ H_2O$	1.00
$VO_2^+ + 2H^+ + e = VO^{2+} + H_2O$	1.00
$HIO + H^+ + 2e = I^- + H_2O$	0.99
$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	0.94
$ClO^- + H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	0.89
$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$	0.88
$Cu^{2+} + I^- + e = CuI$（固）	0.86
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	0.845
$NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2 + H_2O$	0.80
$Ag^+ + e = Ag$	0.7995
$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	0.793
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0.771
$BrO^- + H_2O + 2e = Br^- + 2OH^-$	0.76
O_2（气）$+ 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0.682
$AsO_2^- + 2H_2O + 3e = As + 4OH^-$	0.68
$2HgCl_2 + 2e = Hg_2Cl_2$（固）$+ 2Cl^-$	0.63
Hg_2SO_4（固）$+ 2e = 2Hg + SO_4^{2-}$	0.6151
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2$（固）$+ 4OH^-$	0.588
$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	0.564
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$	0.559
$I_3^- + 2e = 3I^-$	0.545
I_2（固）$+ 2e = 2I^-$	0.5345
Mo（Ⅵ）+ e = Mo（Ⅴ）	0.53
$Cu^+ + e = Cu$	0.52
$4SO_2$（水）$+ 4H^+ + 6e = S_4O_6^{2-} + 2H_2O$	0.51
$HgCl_4^{2-} + 2e = Hg + 4Cl^-$	0.48
$2SO_2$（水）$+ 2H^+ + 4e = S_2O_3^{2-} + H_2O$	0.40
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0.337

（续）

半 反 应	$E^{\ominus}$/V
$VO^{2+}+2H^{+}+e=V^{3+}+H_2O$	0.337
$BiO^{+}+2H^{+}+3e=Bi+H_2O$	0.32
Hg_2Cl_2(固)$+2e=2Hg+2Cl^{-}$	0.2676
$HAsO_2+3H^{+}+3e=As+2H_2O$	0.248
AgCl(固)$+e=Ag+Cl^{-}$	0.2223
$SbO^{+}+2H^{+}+3e=Sb+H_2O$	0.212
$SO_4^{2-}+4H^{+}+2e=SO_2$(水)$+2H_2O$	0.17
$Cu^{2+}+e=Cu^{+}$	0.159
$Sn^{4+}+2e=Sn^{2+}$	0.154
$S+2H^{+}+2e=H_2S$(气)	0.141
$Hg_2Br_2+2e=2Hg+2Br^{-}$	0.1395
$TiO^{2+}+2H^{+}+e=Ti^{3+}+H_2O$	0.1
$S_4O_6^{2-}+2e=2S_2O_3^{2-}$	0.08
AgBr(固)$+e=Ag+Br^{-}$	0.071
$2H^{+}+2e=H_2$	0.000
$O_2+H_2O+2e=HO_2^{-}+OH^{-}$	−0.067
$TiOCl^{+}+2H^{+}+3Cl^{-}+e=TiCl_4^{-}+H_2O$	−0.09
$Pb^{2+}+2e=Pb$	−0.126
$Sn^{2+}+2e=Sn$	−0.136
AgI(固)$+e=Ag+I^{-}$	−0.152
$Ni^{2+}+2e=Ni$	−0.246
$H_3PO_4+2H^{+}+2e=H_3PO_3+H_2O$	−0.276
$Co^{2+}+2e=Co$	−0.277
$Tl^{+}+e=Tl$	−0.3360
$In^{3+}+3e=In$	−0.345
$PbSO_4$(固)$+2e=Pb+SO_4^{2-}$	−0.3553
$SeO_3^{2-}+3H_2O+4e=Se+6OH^{-}$	−0.366
$As+3H^{+}+3e=AsH_3$	−0.38
$Se+2H^{+}+2e=H_2Se$	−0.40
$Cd^{2+}+2e=Cd$	−0.403
$Cr^{3+}+e=Cr^{2+}$	−0.41
$Fe^{2+}+2e=Fe$	−0.440
$S+2e=S^{2-}$	−0.48

（续）

半　反　应	$E^{\ominus}$/V
$2CO_2 + 2H^+ + 2e = H_2C_2O_4$	−0.49
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e = H_3PO_2 + H_2O$	−0.50
$Sb + 3H^+ + 3e = SbH_3$	−0.51
$HPbO_2^- + H_2O + 2e = Pb + 3OH^-$	−0.54
$Ga^{3+} + 3e = Ga$	−0.56
$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = Te + 6OH^-$	−0.57
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	−0.58
$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = S + 6OH^-$	−0.66
$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = AsO_2^- + 4OH^-$	−0.67
Ag_2S(固) $+ 2e = 2Ag + S^{2-}$	−0.69
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	−0.763
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	−0.828
$Cr^{2+} + 2e = Cr$	−0.91
$HSnO_2^- + H_2O + 2e = Sn + 3OH^-$	−0.91
$Se + 2e = Se^{2-}$	−0.92
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e = HSnO_2^- + H_2O + 3OH^-$	−0.93
$CNO^- + H_2O + 2e = CN^- + 2OH^-$	−0.97
$Mn^{2+} + 2e = Mn$	−1.182
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$	−1.216
$Al^{3+} + 3e = Al$	−1.66
$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e = Al + 4OH^-$	−2.35
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	−2.37
$Na^+ + e = Na$	−2.714
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	−2.87
$Sr^{2+} + 2e = Sr$	−2.89
$Ba^{2+} + 2e = Ba$	−2.90
$K^+ + e = K$	−2.925
$Li^+ + e = Li$	−3.042

参 考 文 献

［1］ 鄢国强．工厂实用化学分析手册［M］．北京：机械工业出版社，1995.

［2］ 机械工业理化检验人员技术培训和资格鉴定委员会，中国机械工程学会理化检验分会．金属材料化学分析［M］．北京：科学普及出版社，2015.

［3］ 鄢国强，陶美娟．简明化验工手册［M］．北京：中国计量出版社，2007.

［4］ 吴诚．金属材料化学分析 300 问［M］．上海：上海交通大学出版社，2003.

［5］ 机械工业部科技与质量监督司，中国机械工程学会理化检验分会．机械工程材料测试手册：化学卷［M］．沈阳：辽宁科学技术出版社，1996.

［6］ 王海舟．高温合金痕量元素分析［M］．北京：科学出版社，2002.

［7］ 王海舟．铁合金分析［M］．北京：科学出版社，2003.

［8］ 王海舟．钢铁及合金分析［M］．北京：科学出版社，2004.

［9］ 武汉大学．分析化学：上册［M］．5 版．北京：高等教育出版社，2006.

［10］ 武汉大学．分析化学：下册［M］．5 版．北京：高等教育出版社，2006.

［11］ 中国标准出版社．钢铁及合金化学分析方法标准汇编［G］．3 版．北京：中国标准出版社，2012.

［12］ 中国标准出版社第二编辑室．有色金属工业标准汇编：轻金属及其合金化学分析方法［G］．北京：中国标准出版社，2001.

［13］ 中国标准出版社第二编辑室．有色金属工业标准汇编：重金属及其合金化学分析方法［G］．北京：中国标准出版社，2001.

覆盖面全——本手册从材料化学分析基础知识入手，介绍了生产中绝大部分常见材料的化学分析方法，并给出了材料化学分析常用的一些资料和数据。

实用性强——本手册以实用为宗旨，取材于实践，重点介绍了标准分析方法，同时介绍了一些实用分析方法和快速分析方法，供不同需要的读者选用。

内容先进——本手册在内容编排上力求结合生产实际，充分重视内容的先进性，采用新标准、新技术、新材料，并采用法定计量单位和最新名词术语。

书名	书号	定价
金属材料金相图谱数字化手册	978-7-111-52084-9	798.00元
金属材料金相图谱（上下册）	978-7-111-19312-8	300.00元
实用金属材料选用手册	978-7-111-36497-9	118.00元
实用金属材料速查速算手册	978-7-111-41653-1	45.00元
简明焊接材料选用手册（第3版）	978-7-111-36298-2	58.00元

地址：北京市百万庄大街22号
邮政编码：100037
电话服务
服务咨询热线：010-88361066
读者购书热线：010-68326294
010-88379203
网络服务
机工官网：www.cmpbook.com
机工官博：weibo.com/cmp1952
金书网：www.golden-book.com
教育服务网：www.cmpedu.com
封面无防伪标均为盗版

机械工业出版社微信公众号　机械工人之家微信公众号

ISBN 978-7-111-52079-5
策划编辑◎王华庆 / 封面设计◎张静

ISBN 978-7-111-52079-5
9 787111 520795 >
定价：79.80元